

Fonaments i aplicacions dels materials vitroceràmics¹

JESÚS M. RINCÓN

Institut de Ciències de la Construcció Eduardo Torroja, CSIC

Resum

Els productes o materials vitroceràmics es componen com qualsevol material de tipus ceràmic d'una o diverses fases cristal·lines embegudes en una matriu amorfa o vítria, però el seu procés de fabricació implica la desvitrificació o la realització d'un procés de nucleació i cristal·lització controlada d'un vidre original o de partida. En el procés d'obtenció d'aquests materials es pot conservar la forma original conferida al vidre de partida pels mètodes convencionals d'emmotlament de vidres (processat vitroceràmic pròpiament dit), es pot conservar la forma de la mescla de matèries primeres foses cristal·litzant el fos per refredament lent (processat de tipus petrúrgic) o bé sintetitzar i al mateix temps cristal·litzar el vidre de partida en forma de frita o frita granulada fina (processat de vitroceràmics sinteritzats).

En cada un d'aquests processos que són perfectament assequibles a escala industrial es poden obtenir uns materials transparents i opacs, amb color o sense, que amb un disseny adequat de composició i microestructura han tingut i tenen nombroses aplicacions domèstiques, industrials i arquitectòniques. Es tracta en aquest cas de ressaltar les possibilitats d'ús d'aquests materials fonamentalment com a paviments, revestiments i elements decoratius. De fet, el seu ús està molt estès en països de l'Est europeu i Japó, així com als EUA en tot tipus d'aplicacions abans esmentades, i també en alguns països africans, però en aquest últim cas com a aplicacions arquitectòniques en façanes o grans superfícies.

El major avantatge del procés vitroceràmic és que a causa del mateix procés de vitrificació de partida que implica la seua obtenció, permet incorporar en la seua composició nombrosos residus miners i industrials, com ara escòries, cendres volants, llots o fangs..., que poden d'aquesta manera no sols ser inertitzats, sinó a més convertir-se sense risc per al medi ambient en matèries primeres útils per a fabricar nous productes i oferir a l'arquitecte i al decorador una nova gamma d'ecomaterials amb múltiples possibilitats complementàries dels materials arquitectònics ja existents en el mercat.

1. Introducció

La nucleació i cristal·lització poden definir-se com els processos tèrmics i cinètics en virtut dels quals, a partir d'una fase estructuralment desordenada, es forma una fase sòlida estable amb una ordenació geomètrica regular. Aquest procés d'ordenació és conseqüència

¹ Traducció del castellà del Servei de Llengües i Terminologia (Universitat Jaume I).

d'una disminució de l'energia lliure del sistema quan un fos és refredat per davall de la seua temperatura *liquidus* (T).

Com que els vidres o substàncies vítries es troben “congelats” en estat de subrefredament amb un contingut energètic major que l'equilibri termodinàmic, poden evolucionar en condicions favorables per a formar espècies cristal·lines estables. Aquest fenomen es coneix amb el nom de “desvitrificació”, ja que constitueix un fenomen que s'oposa a la mateixa naturalesa del vidre, que independentment de la discussió científica que es manté des de fa anys sobre el caràcter de la seua estructura, podem dir que és “amorfa”, és a dir, sense ordenament cristal·lí de llarg abast. Les bases científiques sobre la cristal·lització de líquids subrefredats van ser establides per Tamman ja el 1926, les investigacions del qual van posar de manifest l'existència de les dues etapes principals que determinen el procés de desvitrificació: *nucleació* o formació de gèrmens cristal·lins i *cristal·lització* o creixement cristal·lí o desenvolupament del nombre i grandària de cristal·lits dins del vidre. Però és en les dècades entre 1960 i 1980 quan les teories generals sobre nucleació i cristal·lització en vidres van quedar establides, a causa de la importància que adquireix el control del procés de desvitrificació en la producció de materials vitroceràmics o vitrocristal·lins. D'aquesta manera, el que en un principi eren processos no desitjables en l'obtenció de vidres, ja que donava lloc a defectes, s'ha transformat en un mecanisme indispensable per a obtenir materials ceràmics amb propietats tecnològiques útils.

2. El procés vitroceràmic

El procés vitroceràmic suposa l'obtenció inicial d'un vidre, a partir del qual, mitjançant tractaments tèrmics de nucleació i cristal·lització, s'obtenen materials vitrocristal·lins amb una microestructura i propietats determinades, que estan en funció de la composició química original i de les aplicacions posteriors del dit material. És, doncs, evident que de tot el procés vitroceràmic el control de la desvitrificació, és a dir, el control de la nucleació i la cristal·lització del vidre de partida, és l'aspecte més delicat d'aquest. La desvitrificació controlada d'un vidre depèn, a més d'altres factors estructurals i composicionals, del seu comportament termodinàmic i cinètic, el qual determinarà els cicles tèrmics més adequats que cal aplicar en cada cas per a arribar a obtenir el material final que es desitja. És a dir, no sols la composició química és fonamental per a tenir èxit en la fabricació d'aquests materials, sinó també el cicle tèrmic (temperatura i temps) que s'aplica per a produir la devitrificació del vidre de partida.

Els mecanismes pels quals es produeix la nucleació d'un vidre poden ser de tipus *homogeni*, si és a partir dels mateixos constituents del fos, o de tipus *heterogeni*, si la nucleació es desenvolupa a partir de partícules amb diferent composició química o sobre les interfases determinades per les superfícies que limiten el fos.

Des del punt de vista cinètic, les velocitats de nucleació i cristal·lització presenten sengles intervals màxims de desenvolupament respecte a la temperatura (figura 1). La velocitat de nucleació depèn, a més de la probabilitat de formació de nuclis estables, de la difusió dels distints constituents necessaris per al desenvolupament del nucli. Així mateix, la velocitat de creixement cristal·lí també es veu influïda per la capacitat de transport dels components químics fins al vidre en desenvolupament.

De l'estudi experimental de la variació de la viscositat enfront de la temperatura, poden definir-se una sèrie d'interval·ls delimitats per punts de viscositat fixa i que en gran manera condicionen els processos de desvitrificació controlada. En línies generals, per aconseguir una nucleació efectiva, la temperatura òptima de nucleació ha de situar-se dins de l'interval tèrmic corresponent a un valor de la viscositat igual a 10^{11} - 10^{12} dPa·s, és a dir, temperatures lleugerament superiors a la temperatura de transformació vítria (T_g), la qual representa la frontera entre l'estat rígid i el plàstic d'un vidre, i la viscositat del qual sol ser igual a $10^{13,3}$ dPa·s. Així mateix, la temperatura superior de cristal·lització d'un procés vitroceràmic correspondrà a l'interval tèrmic on siga possible la màxima cristal·lització sense deformació del material. Generalment, estarà en funció de la temperatura *liquidus* de la fase cristal·lina majoritària.

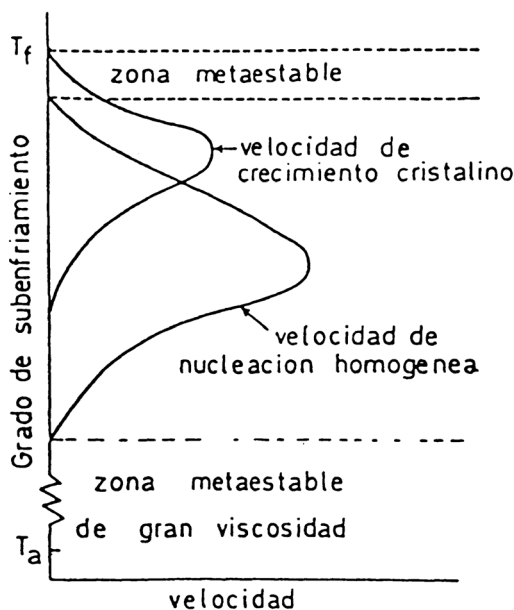


Figura 1. Variació de les velocitats de nucleació i creixement cristal·lí en vidres en funció del grau de subrefredament.

La desvitrificació controlada pot realitzar-se bé incloent els tractaments tèrmics adequats dins d'un únic cicle de fusió-refredament, o bé obtenint primer el vidre i provocant posteriorment la desvitrificació mitjançant els cicles de nucleació i cristal·lització corresponents.

En el primer cas es parla de procés petrúrgic (figura 2) i consisteix a obtenir materials vitrocrystal·lins o vitroceràmics segons cicles tèrmics semblants als processos naturals de gènesi mineral, és a dir, a partir de la nucleació i cristal·lització d'un fos des de la seua temperatura *liquidus* i durant el seu refredament fins a temperatura ambient (cristal·lització primària d'un fos).

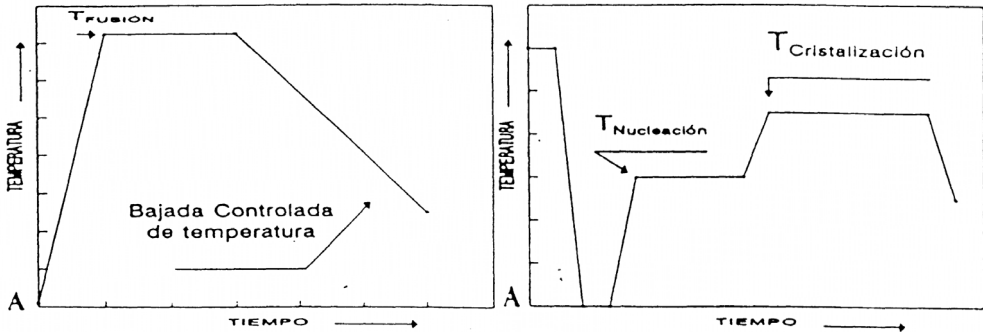


Figura 2. Diferents cicles tèrmics per al procés de producció de materials vitroceràmics. a) Procés de tipus petrúrgic; b) procés de tipus vitroceràmic pròpiament dit.

En aquest procés, és necessari un rigorós control de la composició química inicial, la qual ha d'afavorir l'obtenció de fosos en els quals puguen cristal·litzar fases amb facilitat de substitucions isomorfes, ja que la desvitrificació dependrà de la capacitat dels constituents per a organitzar-se entre si per a formar estructures cristal·lines estables. Per a estimar l'evolució dels processos de desvitrificació per via petrúrgica, hi ha diferents mètodes que permeten avaluar, mitjançant el càlcul de paràmetres geoquímics, el comportament d'un fos amb una composició determinada. Aquests mètodes estan basats en adaptacions de les seqüències teòriques de cristal·lització conegudes per a diferents sistemes; en relació existent entre els elements formadors i modificadors de xarxa o, en l'adequació de la composició inicial per a aconseguir desvitrificacions monofàsiques.

La via petrúrgica és la més comunament aplicada en la fabricació de materials vitroceràmics a partir de matèries primeres naturals (roques i minerals) i residus industrials (escòries de fosa, etc.). Solen ser fosos silicatats amb bruscos canvis de viscositat en intervals de temperatura molt reduïts, el que determina una forta tendència a la desvitrificació, típica de vidres aptes per al seu modelat per colat. En general, el procés seguit és: fusió i homogeneïtzació del fos; colat sobre motles preforma; cicles de refredament lent apropiats per a aconseguir la desvitrificació de les fases cristal·lines majoritàries.

En el segon cas es parla de procés vitroceràmic (figura 2b) i consisteix a provocar la desvitrificació en un vidre prèviament obtingut mitjançant tractaments de nucleació i cristal·lització controlats (cristal·lització secundària d'un vidre).

La via vitroceràmica és el procés seguit per a l'obtenció de la majoria dels materials vitroceràmics comercialitzats fabricats a partir de matèries primeres pures o de síntesi. La representació de la formació/no formació de fases cristal·lines o nuclis en la matriu cristal·lina en funció de la temperatura i el temps de tractament dona lloc a les denominades corbes TTT (transformació-temperatura-temps), les quals permeten visualitzar fàcilment els intervals de nucleació i creixement cristal·lí (figura 3).

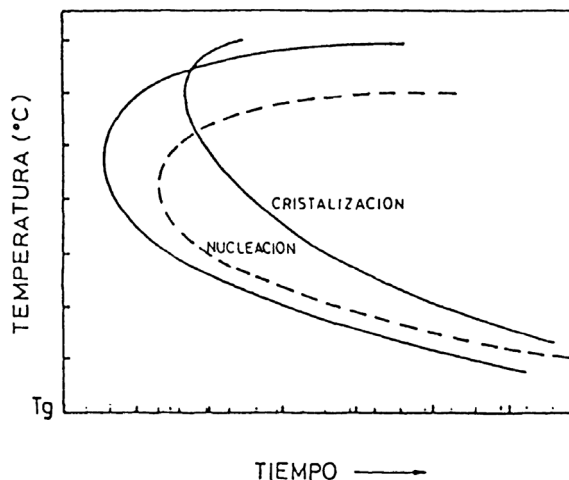


Figura 3. Corbes transformació-temperatura-temps, (TTT), per a la nucleació i cristal·lització en vidres.

En ambdós processos (vitroceràmic i petrúrgic) és usual l'addició d'agents nucleants en les composicions originals per a afavorir la nucleació, sobretot en aquells sistemes que donen lloc a vidres molt estables i, per tant, presenten una baixa tendència a la desvitrificació. Encara que el seu ús és general, en vidres amb una alta tendència a cristal·litzar (com ara els formadors a partir de roques, minerals i residus industrials), aquest es justifica més per a l'afinat de la microestructura i millora de propietats que per a provocar la nucleació, ja que per les seues composicions i característiques estructurals la nucleació sembla produir-se per mecanismes de nucleació i cristal·lització de vidres obtinguts a partir de composicions basàltiques.

Aquests additius creen distintes discontinuïtats en la xarxa vítria i actuen com a centres de la nucleació. Perquè siguen realment eficaços, han de ser substàncies amb una velocitat de nucleació elevada i fàcilment solubles en vidre a temperatures altes. Durant el refredament, la solubilitat d'aquestes substàncies ha de disminuir per a permetre la segregació i formar gèrmen de nuclis estables. D'altra banda, el creixement cristal·lí posterior ha d'estar garantit per una tensió interfacial baixa i una estreta semblança entre els paràmetres reticulars de la fase cristal·lina que precipita i la fase nucleant.

Poden classificar-se en dos grans grups: un en què s'inclouen òxids com ara TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , Cr_2O_3 ,... i halurs, fosfats, etc., que actuen per diferents mecanismes (canvi de valència, descompensadors de càrrega...) segregant-se de la matriu vítria i afavorint la formació de nuclis. Aquest tipus de nucleants solen incorporar-se en proporcions entre l'1% i el 10%. El segon grup, menys soluble, l'integren alguns sulfurs i certs metalls en forma elemental com ara el Pt, Ag, Cu i Au. La menor solubilitat d'aquests agents nucleants sol resoldre's aplicant processos de fotosensibilització (desvitrificació controlada fotoestimulada), àmpliament utilitzats en la cristal·lització de vidres utilitzats en la cristal·lització de vidres pertanyents al sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

3. Tipus de materials vitroceràmics en funció de les seues matèries primeres i aplicacions

Segons la naturalesa de les matèries primeres utilitzades en la fabricació de vitroceràmics, aquests poden classificar-se com:

- Vitroceràmics tècnics: són generalment blancs i s'obtenen a partir de matèries primeres utilitzades en la fabricació de la majoria de vidres comercials. S'agrupen segons el component majoritari: Li, Mg, B, Ba, etc. És freqüent l'addició d'altres òxids a fi de variar les propietats del material (taula 1).
- Vitroceràmics per a usos arquitectònics o industrials del tipus de materials petrúrgics: aquells la matèria primera dels quals està constituïda per roques, minerals i mescles d'ambdós.
- Vitroceràmics d'usos arquitectònics a partir de residus industrials: fabricats a partir d'escòries i rebutjos d'origen metal·lúrgic, o bé fabricats a partir de les cendres de combustió de sòlids i residus industrials.

3.1. Materials vitroceràmics d'ús tècnic o domèstic obtinguts a partir de matèries primeres pures

Els materials vitroceràmics obtinguts a partir de matèries primeres pures (de síntesi o tècniques) constitueixen la majoria dels vitroceràmics comercials. A la taula 1 es presenten alguns dels materials vitroceràmics comercialitzats, especificant el seu nom comercial, fases cristal·lines majoritàries, propietats i aplicacions.

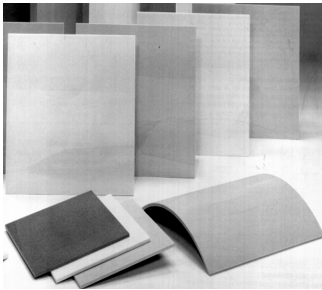
Des que el 1957 es duguera a terme la primera patent de material vitroceràmic per Corning Glass (marca comercial denominada Pyroceram, taula 1), s'han realitzat nombrosos treballs d'investigació sobre aquests materials per les seues bones aplicacions tecnològiques, fonamentalment en els anys seixanta i setanta. La major part dels vitroceràmics comercials existents s'aconsegueixen a partir de vidres de silicats amb Li_2O , a causa de l'elevada intensitat del camp de Li^+ , que afavoreix la cristal·lització.

Des dels treballs inicials sobre els processos de nucleació i cristal·lització en sistemes senzills, com el de la sílice i el sistema binari $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, potser el més utilitzat haja sigut el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, en el qual s'obtenen materials vitroceràmics les fases majoritàries dels quals (espodumena i eucryptia) presenten uns coeficients de dilatació molt baixos. Sobre aquest sistema, són nombrosos els estudis realitzats per a avaluar el comportament de la seua desvitricació en distints intervals tèrmics i sobre el paper que juguen diferents nucleants. Així, per exemple, quan s'utilitzen metalls del grup del Pt, es poden aconseguir materials quasi completament cristal·litzats tractats primerament entre $580^\circ\text{C}-650^\circ\text{C}$ i després en l'interval $700^\circ\text{C}-850^\circ\text{C}$. Aquests vitroceràmics tenen bones propietats mecàniques i elèctriques. Quan s'utilitzen TiO_2 o P_2O_3 com a catalitzadors de la nucleació s'obtenen materials amb molt baixos coeficients de dilatació tèrmica. El mateix comportament s'ha observat en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, en el qual s'obtenen materials vitroceràmics amb altes prestacions mecàniques. Altres sistemes estudiats dels que també s'han obtingut materials vitroceràmics amb bones propietats han sigut els sistemes $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ i $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$.

Taula 1. Alguns vitroceràmics comercials.

NOM COMERCIAL	PRINCIPALS FASES CRISTAL·LINES	PROPIETATS	APLICACIONS
<i>CORNING GLASS</i>			
Codi 8603	$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	Mecanitzable fotoquímicament	Motles d'impressió
Codi 9696	$2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ (cordierita) $\cdot\text{SiO}_2$ $\cdot\text{TiO}_2$	Transparent a les microones. Resistent al xoc tèrmic i erosió	Caps de míssil
Codi 9608	β -Spodumena s. sol.	Baixa expansió. Durabilitat química.	Atifells de cuina
Codi 0303	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (nefelina) $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (celsiana)	Resistent	Vaixelles de taula
Codi 0333	β -Spodumena s. sol.	Resistent, fàcil de netejar	Recobriments façanes
Codi 9615	β -Spodumena s. sol.	Baixa expansió, resistent, estabilitat i durabilitat tèrmica, fàcil de netejar	
Codi 9455 (Cercor)*	β -Spodumena s. sol. Mullita	Baixa expansió, alta estabilitat tèrmica	Canviadors de calor
<i>High-K Vitrocerámico</i>	(Ba, Sr, Pb) Nb_2O_6	Alta constant dielèctrica	Condensadors
<i>English Electric</i>	$\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	Soldadura de metalls	<i>Bushings</i>
<i>Fuji HEATRON</i>	β -Cuarzo s. sol.	Baixa expansió, transparència, estabilitat tèrmica	Tubs calefactors
<i>General Electric R-X*</i>	$\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	Soldadura metalls, dielèctric	Cases, <i>bushing</i>
<i>Narumi Seito Neoceram 11</i>	β -Spodumena s. sol.	Baixa expansió, estabilitat química	Vaixella cuina
<i>OWENS-ILLINOIS CER-VIT</i>			
C101	β -quars s. sol.	Baixa expansió	Espills de telescopis
C106	β -Spodumena s. sol.	Traslúcid, baixa expansió	Cobertes de focus de calor
C126	Ídem	Opac, alta resistència, baixa expansió	Tubs, vàlvules
<i>Pfaußler Nurecite</i>	Silicats alcalins	Recobriments, resistència a l'impacte i l'abrasió	Processos químics, aparells de calefacció
<i>PPG Herculit</i>			
106	β -Spodumena s. sol.	Baixa expansió, translúcids	Superfície cuina, finestres d'alta temperatura
101	β -quars s. sol.	Transparent	Transparència a l'infraroig

També són importants els vitroceràmics obtinguts a partir del sistema $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ja que són materials que combinen les seues bones propietats dielèctriques amb la seua alta resistència mecànica i els seus valors mitjans i baixos de coeficients de dilatació tèrmica. Les dites propietats es deuen a la formació de cordierita en un ampli rang de temperatures. Quan és utilitzat el Pt com a nucleant en aquest sistema, té una gran influència sobre la cinètica de la cristal·lització, fonamentalment, accelerant la transformació de les distintes fases de cordierita en temps més curts de tractament. La figura 4 mostra l'aspecte d'una placa de revestiment vitroceràmic (de la marca registrada Neoparis) obtingut a partir de matèries primeres purificades.

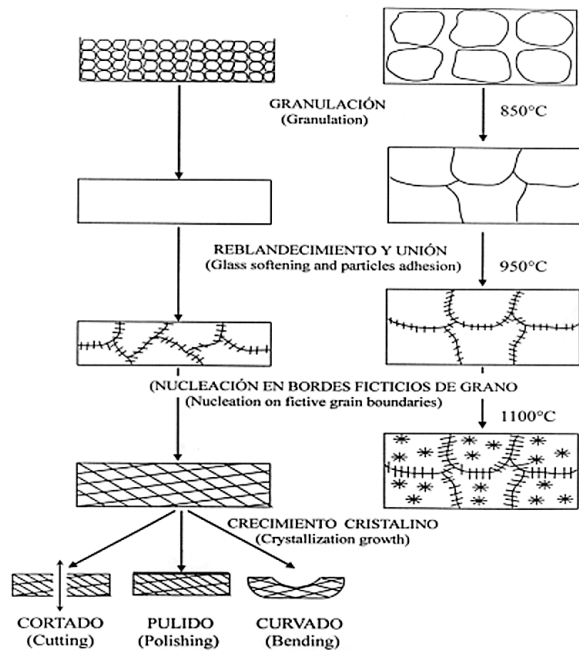


Plaques d'un paviment vitroceràmic (Neoparis) d'alta resistència al desgast obtingudes per processos de sinterització.



Acabat de columnes en un edifici de Tokyo realitzat amb el material VC sinteritzat Neoparis®

(catàleg NEG, Japó, 1987)



Esquema del procés i successives etapes de tractament tèrmic.

Figura 4. Plaques d'un paviment vitroceràmic (Neoparis) d'usos arquitectònics.

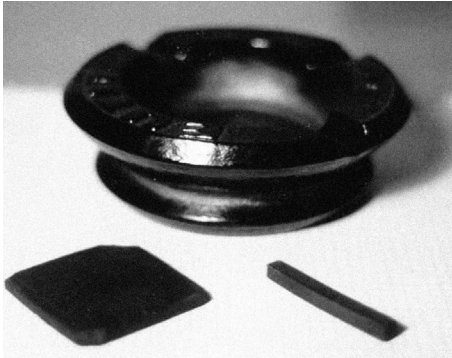
3.2. Materials vitroceràmics d'ús arquitectònic a partir de matèries primeres naturals

Globalment, es consideren com a tals aquells materials obtinguts a partir d'escòries, roques i minerals. La terminologia més usada per a designar a aquests materials és la de “materials petrúrgics” (o sitals), si bé no és del tot correcta perquè l'adjectiu “petrúrgic” indica un tipus de processat i no un determinat tipus de matèria primera.

Tradicionalment, ha sigut als països de l'Est d'Europa on la indústria petrúrgica té sòlides bases amb nombroses instal·lacions per a la fabricació de productes a Rússia, Bulgària, Polònia, Alemanya (sobretot en l'antiga República Democràtica Alemanya) i en les actuals repúbliques txeca i eslovaca. Més recentment, s'inclourà en aquesta llista països com ara el Regne Unit, Itàlia, Àustria, EUA i Japó. En concret, al Museu de la Terra i l'Home de Sofia a Bulgària hi ha una vitrina amb una àmplia demostració d'aquest tipus de materials.

Com a exemple de materials vitroceràmics a partir de substàncies pures obtingudes per via petrúrgica són destacables les investigacions dutes a terme en el Departament of Materials Science de l'Imperial College de Londres, les quals han donat lloc a distintes patents, així com les realitzades per J. M. Rincón en els últims anys. El material obtingut, anomenat SILCERAM, és el resultat de la cristallització controlada d'un vidre formulat en el sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

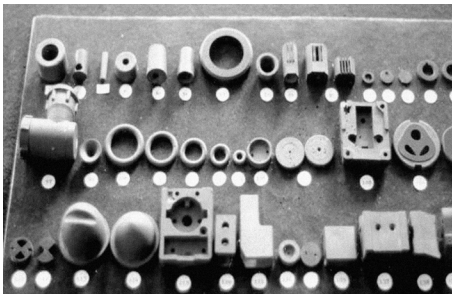
(a)



(b)



(c)



(d)

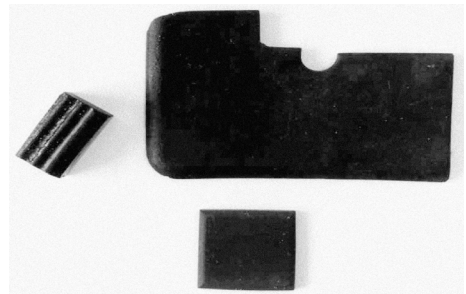


Figura 5. a i b) Productes vitroceràmics obtinguts a partir de basalts naturals per procés petrúrgic. c) Vitroceràmics obtinguts per sinterització de pols de basalt que s'apliquen com a components en la indústria textil i també en elements auxiliars d'aixetes, equips elèctrics, etc. I d) plaquetes de vitroceràmics obtinguts a partir de jarosita, un residu de la indústria hidrometal·lúrgica de producció de zinc. Els primers són productes comercialitzats i les plaquetes són un prototip obtingut per Rincón el 2001 en un forn industrial de la zona de l'Alcora seguint el procés de monoccció convencional.

L'ús preferent de roques de tipus igni (sobre altres tipus de roques i matèries primeres naturals) en la producció de materials vitroceràmics es deu a la relativa major constància de la composició química i homogeneïtat mineralògica, la qual cosa afavoreix el processament posterior. Al seu torn, l'elecció de roques basàltiques ve determinada per la seua menor temperatura de fusió i la major fluïdesa del fos, el que, *a priori*, les fa més aptes per al seu processat vitroceràmic.

Una roca pot tenir vuit o nou minerals normatius però, després de la fusió i de la recristal·lització, no solen aparèixer més que tres o quatre fases, fonamentalment: magnetita, un piroxè de tipus diòpsid, a vegades plagioclasa (labradorita-anortita) i, més rarament, olivina. Els punts de fusió estipulats per a aquests minerals varien des dels 1118° C de l'albita fins als 1686° C de la leueta. La majoria sobrepassen els 1500° C. Naturalment, la fusió de les seues mescles disminueixen les temperatures de fusió de la roca (1100° C-1300° C).

L'ampli interval de temperatures i les dificultats pròpies del processat fan difícil aconseguir peces homogènies en tots els seus punts quant al tipus i grandària cristal·lina de les fases desvitrificades. Igualment, la cristal·lització pot ser només superficial o afectar la totalitat de la massa vítria considerada. L'homogeneïtat de les microestructures de materials vitroceràmics, obtinguts amb matèries primeres naturals, continua sent un problema fins i tot en les actuals plantes de producció de tecnologies avançades. Encara així, els materials vitroceràmics obtinguts a partir de roques basàltiques es caracteritzen per la seua gran inèrcia química, baixa velocitat de lixiviat i conductivitat elèctrica (fonamentalment electrònica), alta resistència a l'abradió i bona resistència mecànica.

Per les bones propietats que poden obtenir-se, els materials vitroceràmics de roques basàltiques presenten multitud d'aplicacions industrials, i constitueixen una valuosa alternativa a materials i metalls tradicionals. En paviments industrials i en hidrociclons, presenten una aplicació directa per les seues condicions favorables. També, els tubs de vitroceràmics de basalts són òptims per a la protecció de canonades de ferro per la seua resistència al desgast per abradió en conduccions de líquids corrosius en les indústries químiques. Són, també, molt bons materials com a matrius per a la immobilització i aïllament de residus tòxics i radioactius per les seues baixes velocitats de lixiviació i estabilitat química a llarg termini. En la figura 5 pot veure's l'aspecte de diversos materials obtinguts a partir de basalts, així com de plaquetes vitroceràmiques obtingudes a partir d'un residu industrial de jarosita (sulfat d'amoni i ferro que procedeix de la indústria hidrometal·lúrgica de producció de zinc metàl·lic) (figura 5 d).

3.3. Altres tipus de materials vitroceràmics

Els exemples més populars de materials vitroceràmics són:

a) Les plaques de cocció calefactores de cuines, Pyroflam®, que estan constituïdes per cristalls de beta-espodumena (un mineral de silicat d'alumini i liti amb molt baix coeficient de dilatació tèrmica i per tant amb alta resistència al xoc tèrmic) embeguts en una matriu vítria.

b) Els materials de roca sintètica, Neoparis®, que s'utilitzen abundantment al Japó en usos arquitectònics per al revestiment de façanes d'edificis.

Tot i així, hi ha molts altres tipus de vitroceràmics que estan començant a tenir aplicació en la vida corrent, com són els que s'utilitzen com a biomaterials i que es denominen *biovitroceràmics*, així com els que poden anar ocults als capçals d'aixetes, o sobretot aquells que s'utilitzen en utensilis de cuina. Es mostra en la següent figura 6 l'aspecte de diversos productes comercialitzats de vitroceràmics amb diverses aplicacions. De la mateixa manera,

tenen gran interès l'aplicació del processat vitroceràmic per a obtenir frites susceptibles de ser aplicades com a vidriats vitroceràmics en el cas de la fabricació de paviments i recobriments de plaquetes ceràmiques pels processos tradicionals de monococció ràpida. En aquest cas s'han desenvolupat també en els últims anys nombroses composicions de vidriats que són aplicables també en la producció de plaquetes de gres porcel·lànic, que confereixen fins i tot millors prestacions a aquest tipus de materials (figura 7).

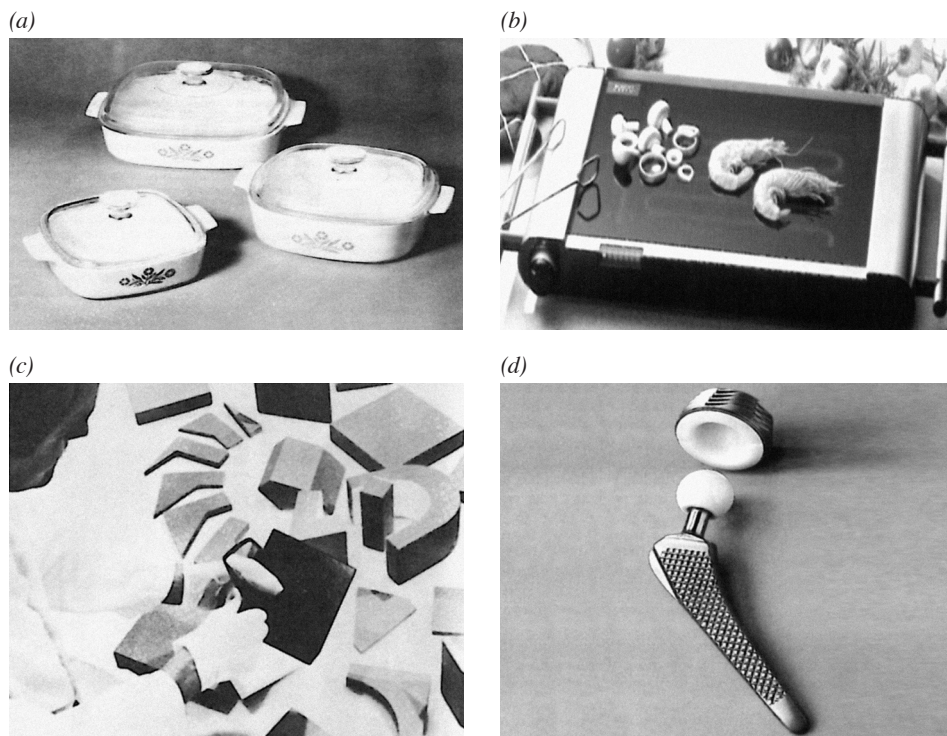


Figura 6. Vitroceràmics comercials amb diverses aplicacions: a) Vaixelles per a forns i microona (fabricada per Corning Glass Works, EUA), b) graella de vitroceràmica (fabricada per la firma Schott, Alemanya), c) peces complementàries de retenció per a transbordadors espacials (Corning Glass Works) i c) exemple d'implant de maluc.

Fins i tot al camp de la indústria nuclear els vitroceràmics tenen grans expectatives d'aplicació. De fet, hi ha nombroses investigacions que han demostrat que tant la vitrificació com la devitrificació controlada (“vitroceramització”) dels residus radioactius, tant del combustible gastat de les centrals de nuclears com dels residus que procedeixen de processos d'enriquiment del dit combustible o de la producció d'aquest des dels processos miners inicials, poden ajudar a resoldre el preocupant problema de la inertització i emmagatzemament d'aquest tipus de residus. A la taula 2 elaborada per Rincón i Romero, que ja va ser publicada en la revista de divulgació *Investigación y Ciencia* (2002), es recullen els avantatges que presentaria aquest tipus de tecnologia per a l'aïllament dels residus radioactius.

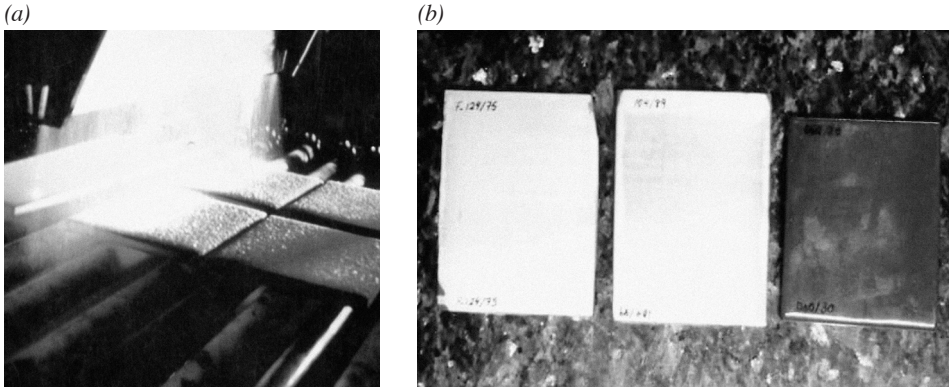


Figura 7. a) Procés de fabricació per doll fos (FireStream) d'un vidriat vitroceràmic per a plaquetes de paviments (Enduro de la firma Marazzi) i b) vidriats vitroceràmics blancs i pintats desenvolupats per Rincón en col·laboració amb taulelleres de Castelló.

Taula 2. Avantatges (+) i inconvenients (-) relatius del procés de vitrificació i de producció de vitroceràmics per a la inertització de residus nuclears.

	CEMENTO/HORMIGON	VITRIFICACION
PROCESADO	+	-
DISEÑO DE COMPOSICION	-	+
DURABILIDAD	-	+
RESISTENCIA A LA FLEXION	+	-
RESISTENCIA AL ROCE	-	+
POROSIDAD	-	+
EFFECTO DE LA RADIACION	+	-
COSTES	+	-

	CERAMICA	VITREA	VITROCERAMICA
PROCESO	-	+	+
DURABILIDAD	+	-	+
PROPIEDADES MECANICAS	+	-	+
CONDUCTIVIDAD TERMICA	-	+	+
COSTES	-	+	+
EFFECTO DE LA RADIACION	+	-	+
GRADO DE I+D	+	+	+

Finalment, el procés d'obtenció de vitroceràmics ha permès sintetitzar innumerables fases minerals que es donen en la naturalesa i fins i tot produir peces i productes que tenen aplicacions en la indústria de la joieria i bijuteria aconseguint colors i aspectes que en molts casos imiten als de les gemmes naturals (figura 8). Així, doncs, els materials vitroceràmics que són productes intermedis entre el vidre i la ceràmica convencional aporten nombroses aplicacions en el món actual tant a nivell popular com en tots els camps de la tecnologia, amb el que han ajuden no sols a fer la vida més agradable, sinó que a més contribueixen amb les seues prestacions a resoldre infinitat de problemes en processos i components tecnològics, encara que el seu major volum d'aplicació i comercialització siga en els usos domèstics i el camp de la Construcció.

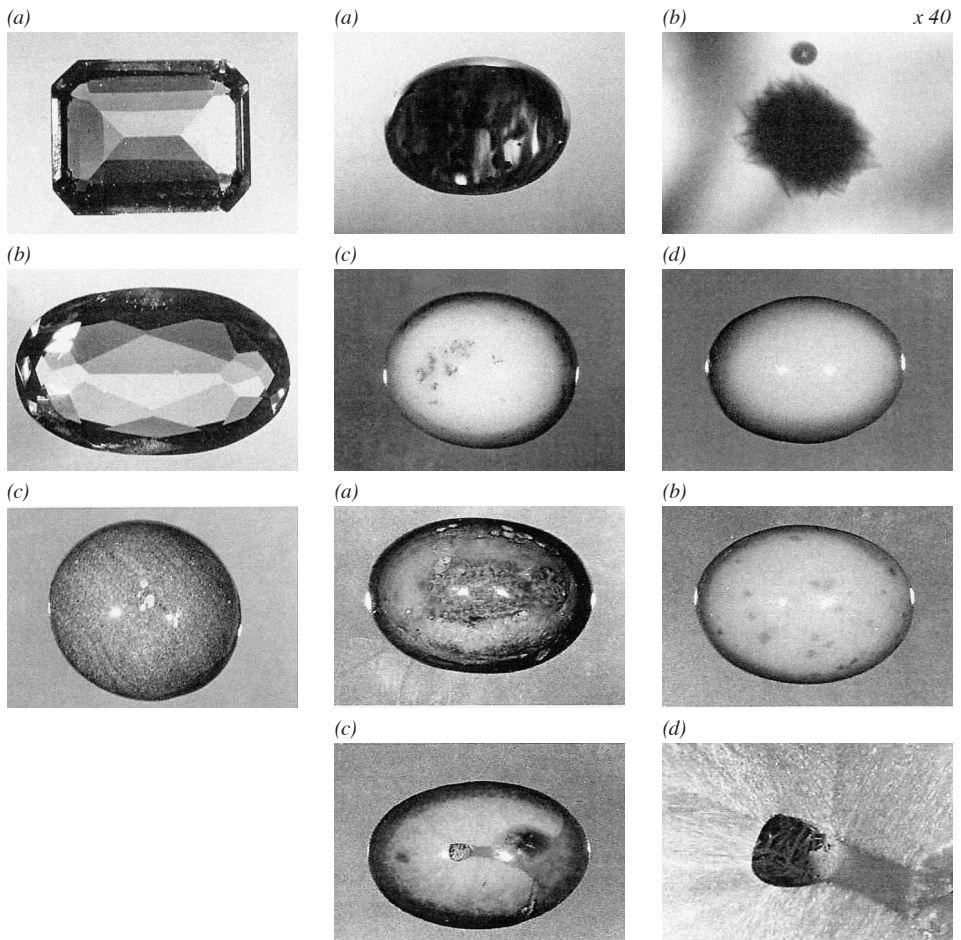


Figura 8. Diversos productes de tipus vitroceràmic transparents, opacs i pintats a partir de vidres de silicat de liti, de magnesi i cadmi amb aplicacions en joieria (bijuteria) elaborats per Rincón i García Guinea el 1988. (Es mostra en la foto b del cantó superior a elevats augments un creixement cristal·lí en una matriu encara vítria i en la foto d del cantó inferior l'aspecte d'un d'aquests materials totalment cristal·litzat a elevats augments mostrant una "microgeoda artificial").

Agraïments. L'autor agraeix la col·laboració en les seues investigacions dels membres del Grup/Lab de Materials Vitris i Ceràmics de l'Institut Torroja del CSIC, doctores Maximina Romero i M. Soledad Hernández Crespo, així com el suport econòmic per part de diverses de les indústries més destacades del sector del taulell i de frites de l'àrea de Castelló. S'agraeix així mateix el suport de la Unió Europea, del Ministeri d'Educació i Ciència i de la Comunitat Autònoma de Madrid.

BIBLIOGRAFIA

- ALEIXANDRE, V. i altres (1971): «Cristalización en algunos vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ observada fundamentalmente por microscopía electrónica», *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 10, 341-365.
- ALEIXANDRE, V. i altres (1975): «Estudio de la cristalización en algunos vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O-CdO-SiO}_2$ », *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 15, 23-243.
- BEREZHNOI, A.J. (1970): *Glass-ceramics and photosittalls*, Plenum Press, Nova York.
- BEALL, G.H. i H.L. RITTLER (1976): «Basalt glass-ceramics», *Ceramic Bulletin*, 55, 6, 579-582.
- FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M. (1991): *El vidrio*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- GARCÍA GUINEA, J i J.M. RINCÓN LÓPEZ (1988): «Vidrios y materiales vitrocerámicos de interés gemológico», *Boletín del Instituto Gemológico Español*, 30, 22-36.
- GARCÍA VERDUCH, A. (1980): *Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas*, Jornadas científicas sobre Cerámica y Vidrio, Oviedo, Universidad de Oviedo / Sección de Ciencia Básica de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
- MC MILLAN, P.W. (1979): *Glass-ceramics*, Nova York/Londres, Academic Press.
- PONTON, C.B. (1987): «The mechanical properties of Glass-Ceramics in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ », Tesi doctoral, Londres, Dept. of Materials, Royal School of Mines, Imperial College of Science and Technology.
- RINCÓN, J.M. (1984): *Estudio de nuevos vidrios y materiales vitrocrystalinos del sistema $\text{Li}_2\text{O-CdO-SiO}_2$ con posible utilidad en la industria nuclear*, Tesi Doctoral, Madrid, Universidad Complutense de Madrid, 149/84.
- RINCÓN, J.M. i altres (1988): «Phase separation in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses with additions of V_2O_5 , MnO_2 and Cr_2O_3 », *Journal Materials Science*, 23, 2512-2516.
- RINCÓN, J.M. i M. ROMERO (1991): *Glasses and glass-ceramics for nuclear waste managent*, Madrid, CIEMAT, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
- (1996): «La vitrificación/desvitrificación controlada para el aislamiento de residuos industriales», *Química e Industria*, abril, 23-26.
- (2002): «Vitrificación de residuos radiactivos», *Investigación y Ciencia*, abril, 75-769.
- RINCÓN, J.M. i altres (1994a), «Reciclado de residuos industriales como ecoproductos vitrocerámicos: parte I», *Técnica cerámica*, abril, 222, 220-229.
- (1994b), «Reciclado de residuos industriales como ecoproductos vitrocerámicos: parte II», *Técnica cerámica*, maig, 223, 315-330.

- ROGERS, P.S. i altres (1984): *Erosion resistant glass-ceramics made by direct controlled cooling from the melt*, Proceedings of International Seminar on Energy Conservations in Industry, 3 Application and Technology, Brussel·les, Comissió de les Comunitats Europees.
- STOOKEY, S.D. (1958): «History of the development of Pyroceram», *Research Management*, 1, 155-163.
- TAMMAN, G. i W. HESSE (1926): «Die Abhängigkeit der viskosität vonder temperatur bei unterkühlen flüssig-Keiten», *Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie*, 156, 245-256.
- VICENTE-MINGARRO, I. i altres (1991): «Microestructura y microanálisis de fases minerales cristalizadas en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias», *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 14, 95-105.

