

Burbujas: cáscara de huevo, piel de naranja y cráteres

Descripción

Burbujas de gas ocluidas en el seno del vidriado (figuras 1 y 2).

Las burbujas de pequeño tamaño, en especial si se presentan aisladas, pueden no representar un verdadero problema en los esmaltes; naturalmente, siempre en función de los efectos que pretendamos obtener y del tipo de producto elaborado. Sin embargo la aparición de un gran número de burbujas altera de manera importante el aspecto del esmalte y afecta a sus propiedades mecánicas.

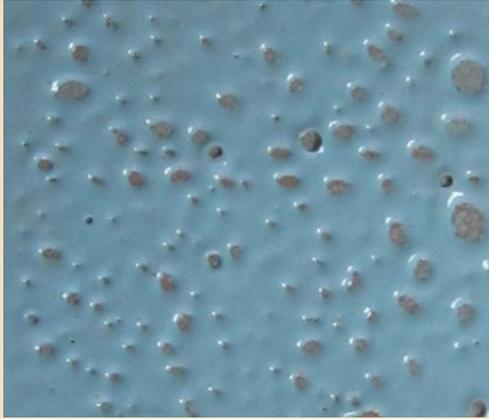


Figura 1. Burbujas en un esmalte opaco coloreado.
Fotografía: Ana Monferrer.



Figura 2. Burbujas en un esmalte transparente. Fotografía: Enrique Algora.

Algunos autores ^{(1) (2)} clasifican los defectos asociados a burbujas según el tamaño de estas:

- *Cáscara de huevo*: burbujas de 80 μm a 200 μm .
- *Piel de naranja*: burbujas de 200 μm a 400 μm .
- *Cráteres*: burbujas de 400 μm a 850 μm .

Los cráteres se originan cuando las burbujas llegan a la superficie del esmalte y estallan dejando un cráter abierto, si la viscosidad del esmalte no es lo suficientemente baja para cerrarlo.

Causas del defecto

Las burbujas que aparecen en el seno de los esmaltes cocidos son gases que no se han eliminado durante la cocción y que, por diferentes causas, han quedado retenidos en el interior del esmalte. La presencia de estos gases o su retención pueden tener múltiples **causas** ^{(1) (3)}, que pueden dividirse en dos grandes grupos, según las burbujas se generen a partir de gases presentes en el soporte o esmalte (burbujas primarias) o se generen a partir de reacciones entre materias primas durante la cocción (burbujas secundarias) ⁽²⁾. Esta multiplicidad de causas provoca que, en ocasiones, sea difícil su solución:

- Burbujas de aire procedente de la suspensión de esmalte, que no se han eliminado o que se han generado durante la aplicación del esmalte ⁽⁴⁾.
- Aire presente en los poros del soporte que no llega a eliminarse.
- Gases disueltos en el esmalte que coalescen en burbujas a partir de su nucleación en partículas sin disolver que actúan como centros de nucleación ⁽⁴⁾.
- Desgasificaciones de las materias primas del soporte en los procesos de monococción: la pasta puede tener en su composición CaCO_3 que descompone sobre los 900 $^{\circ}\text{C}$, o impurezas de CaSO_4 , que descompone sobre los 1000 $^{\circ}\text{C}$, piritas, calcopiritas etc. Parte del gas desprendido en la descomposición ha de atravesar la capa de esmalte. Si este tiene una elevada viscosidad y/o una elevada tensión superficial, puede quedarse retenido formando burbujas.
- Desgasificaciones de materias primas o de impurezas del esmalte: De forma análoga, el esmalte puede estar formulado con algunas materias primas o tener impurezas, que presentan descomposiciones en el intervalo de maduración del esmalte.
- Descomposiciones de ligantes orgánicos ^{(1) (5)}.

- Si el esmalte tiene una o varias fritas en su composición, pueden presentarse burbujas si estas tienen algún infundido (defectuosa fusión de la frita) o partículas insolubles en silicatos fundidos que no reaccionan completamente con las fritas ⁽⁶⁾.
- Temperatura de cocción excesiva:
 - o que provoque la descomposición de algún componente o la reducción del óxido de hierro (III) a óxido de hierro (II) con desprendimiento de oxígeno
 - o que provoque la volatilización de algún componente, como plomo o boro.
 - o que disminuya la solubilidad del gas en el esmalte fundido y en consecuencia aumente su saturación, nucleando y formando burbujas ⁽⁷⁾.
- Una excesiva viscosidad y/o tensión superficial del esmalte favorece la retención de burbujas.

¿Cómo solucionarlo?

Como has podido ver, las burbujas en los esmaltes tienen múltiples causas, por lo que es difícil encontrar las posibles soluciones eficaces, más allá de algunas **recomendaciones** de tipo general:

- **Sustituir**, si es posible, las **materias primas que se descomponen** liberando gases por otras que no lo hagan, como por ejemplo el carbonato cálcico por wollastonita, el carbonato de magnesio por talco o por óxido de magnesio, etc. Naturalmente, esto exige una reformulación del esmalte para mantener la misma composición química con otras materias primas. Has de tener en cuenta que, aun manteniendo la misma composición química el esmalte puede cambiar de aspecto, por lo que se hace necesario probarlo primero.
- **Disminuir la viscosidad en fundido del esmalte**, con el objetivo de facilitar la eliminación rápida de burbujas. Esto puede lograrse añadiendo pequeñas proporciones de algún fundente alcalino (frita alcalina, carbonato de litio, etc.) o frita plúmbica en esmaltes de baja temperatura, disminuir, en la medida de lo posible, el contenido en alúmina, etc.
- **Disminuir la tensión superficial del esmalte**, con el objetivo de que, una vez alcanzada la superficie del esmalte fundido, las burbujas puedan romper la capa tensa de la superficie del líquido y migrar a la atmósfera. Los alcalinos disminuyen la tensión superficial. Los cationes divalentes disminuyen la tensión superficial a medida que es mayor el radio iónico⁽⁸⁾:

$$\text{Tensión superficial: } \text{Zn}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$$

Puede disminuirse también la tensión superficial disminuyendo, en la medida de lo posible, el contenido en alúmina.

Como es lógico, tras cualquiera de estas acciones es necesario probar el esmalte resultante.

- **Molturar y tamizar tanto la pasta como el esmalte** para evitar la presencia de partículas muy gruesas que ralentizan la desgasificación.
- **Aumentar ligeramente la temperatura de cocción**, en la medida que la composición del soporte y del esmalte lo permitan. Este aumento permitirá una disminución de la viscosidad en fundido y, en menor medida, de la tensión superficial de los esmaltes con bajos contenidos en boro y plomo.

¿Quieres saber más? (Este texto lo tienes también en la ficha "retirado")

¿Qué es la tensión superficial de un esmalte?

La tensión superficial (σ) es una propiedad física de los líquidos. Nos estamos refiriendo, por tanto, a la tensión superficial del esmalte fundido.

Las moléculas situadas en la superficie de un líquido, por ejemplo agua, están sometidas a las fuerzas de cohesión de las moléculas que las rodean parcialmente. La resultante de tales fuerzas está dirigida hacia el interior del líquido perpendicularmente a su superficie (figura 3). Por esta razón, las moléculas de la superficie poseen mayor energía que las del interior. Como consecuencia, la disminución de la superficie de un líquido lleva consigo un trabajo de las fuerzas de cohesión y, contrariamente, el aumento de esta superficie requiere una aportación de energía exterior. El aumento de energía, ΔW necesaria para la creación de una nueva superficie unitaria S , se denomina energía superficial específica o tensión superficial:

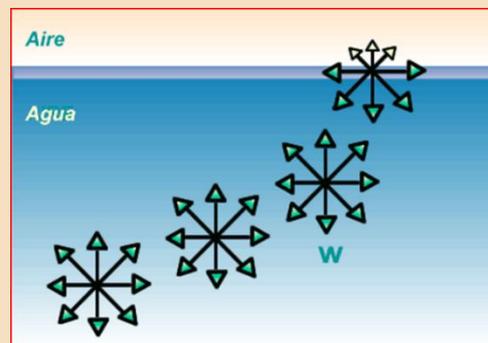


Figura 3. Fuerzas actuantes sobre una molécula de agua en función de su posición

$$\sigma = \frac{\Delta W}{S}$$

La tensión superficial se expresa en Nm^{-1} , cuya equivalencia con las unidades cegesimales es $1 \text{ Nm}^{-1} = 103 \text{ dyn/cm} = 103 \text{ erg/cm}^2$.

La tensión superficial hace que la superficie de los líquidos, y por tanto también de los esmaltes fundidos, se comporte como una membrana elástica dotada de cierta tensión ⁽⁹⁾ y que, debido precisamente al efecto de la tensión, el volumen de líquido tienda a distribuirse en la menor extensión superficial posible. Por eso, las pequeñas porciones libres de líquido adoptan la forma de gotas esféricas, ya que, para un volumen dado, es la esfera la forma geométrica de menor superficie.

Los esmaltes ordinarios presentan en estado fundido una tensión superficial comprendida entre 0,2 y 0,4 Nm^{-1} , que es considerablemente elevada en comparación con la de la mayoría de los líquidos ^(*), aunque más baja que la de los metales fundidos.

¿Qué influencia tiene la tensión superficial del esmalte?

En general la tensión superficial influye en las siguientes características de los esmaltes:

- Hace que la **superficie** del esmalte se mantenga **lisa y brillante**.
- Una tensión superficial muy alta impide la **formación de una capa intermedia** entre el soporte y el esmalte, así como favorece la retención de burbujas de aire en la superficie del esmalte.
- Una tensión superficial adecuada (no muy elevada y siempre inferior a 300 dyn/cm .), facilita que los **cráteres** que se forman al reventar las burbujas en la superficie, se cierren con facilidad.
- Valores bajos de tensión superficial significan una mayor **reactividad** del esmalte fundido.

¿Qué influye en la tensión superficial del esmalte?

La tensión superficial de un esmalte depende de:

- **Temperatura:**
La tensión superficial disminuye al aumentar la temperatura. Esta disminución, sin embargo, no es tan acusada como la de la viscosidad en fundido, solo del orden de un 1 a 2 % por cada 100 °C. En cambio, los esmaltes ricos en PbO o en B₂O₃ tienen un comportamiento anómalo y muestran un aumento de la tensión superficial con la temperatura ^{(7) (10) (11)}.
- **Composición del esmalte:**
 - Al₂O₃: La adición de alúmina produce un fuerte aumento de la tensión superficial del esmalte.
 - Alcalinos: En general la tensión superficial aumenta al crecer la proporción de óxido de litio, permanece prácticamente invariable al aumentar el óxido de sodio y experimenta una disminución con la introducción de óxido de potasio.
 - Alcalinotérreos y otros divalentes: Análogamente, en las series de vidriados con cationes divalentes la tensión superficial disminuye en el orden Mg²⁺ > Ca²⁺, > Sr²⁺ > Ba²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺, es decir, a medida que aumenta la polarizabilidad del catión modificador. Esta es la razón por la que los vidriados con contenidos elevados de óxido de plomo figuran entre los de menor tensión superficial ^{(8) (10) (11)}.
 - El B₂O₃ disminuye extraordinariamente la tensión superficial.
- **Atmósfera del horno:**
En general la atmósfera del horno ejerce una acusada influencia en la tensión superficial de los esmaltes, de manera que, a igualdad de composición y temperatura, una atmósfera reductora da, una tensión superficial un 25 % mayor que una atmósfera oxidante ⁽¹⁰⁾.

(*) Por ejemplo, el agua a 20 °C tiene una tensión superficial de 0,0727 Nm^{-1} y la acetona, a la misma temperatura de 0,0237 Nm^{-1} .

Bibliografía

- (1) AMORÓS ALBARO, J.L. et al. "Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos". Pgs. 110 a 113. AICE-ITCE. Conselleria d'Industria de la Generalitat Valenciana. València, 1991.
- (2) ENGELS, M.; LINK, S. "Control de burbujas en los esmaltes cerámicos". En Qualicer 2004. VIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón: Cámara de Comercio, Industria y Navegación. Tomo I. P.GI-229 - 246. Disponible en <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/0413171s.pdf> [consulta 27/10/2018]

- (3) CANTAVELLA, M. *"Desarrollo de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos. Apuntes"*. Pg. 166. Ed. Conselleria d'Educació de la Generalitat Valenciana. Castellón, 2010.
- (4) SOLERA, E. et al. *"Estudio de la porosidad de la superficie en esmaltes cristalinos"*. En *Qualicer 2004. VIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico*. Castellón: Cámara de Comercio, Industria y Navegación. Tomo I. P.GI-229 - 246. Disponible en <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/0413211s.pdf> [consulta 28/10/2018]
- (5) AMORÓS ALBARO, J.L. et al. *"Desarrollo de burbujas en esmaltes (I). Causas y determinación de su contenido en esmaltes cerámicos"*. Técnica cerámica, 179. Pgs658-667. 1989.
- (6) TAMAYO, A. et al. *"Estudio del efecto del tamaño y composición de partículas insolubles en la interacción con fritas para el desarrollo de esmaltes"*. En *Qualicer 2012. X Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico*. Castellón: Cámara de Comercio, Industria y Navegación. Disponible en <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/2012147.pdf>. [Consulta 23/10/2018].
- (7) AMORÓS ALBARO, J.L. et al. *"Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos"*. Pgs. 134 y 135. AICE-ITCE. Conselleria d'Indústria de la Generalitat Valenciana. València, 1991.
- (8) ENRIQUE NAVARRO, J.E.; NEGRE MEDALL, F. *"Tecnología cerámica. Vol. 5. Esmaltes cerámicos"*. Pg. 934. Universidad de Valencia. València, 1985.
- (9) HEVIA, R. et al. (Editado, Alicia Durán). *"Introducción a los esmaltes cerámicos"*. Pg. 150. Faenza Editrice. (sf).
- (10) FERNANDEZ NAVARRO, J. M. *"El vidrio"*. Colección Textos Universitarios. Vol VI. 2ª Ed. Pgs 362-368 Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Madrid, 1991.
- (11) PARMELEE, C.W. *"Ceramic glazes"*. Ed. Cahners Publishing Company, Inc. 3ª Ed. Pg 586. Massachusetts, 1973.