

Retirado por contracción del esmalte

Descripción

El defecto (figura1) se produce cuando el esmalte contrae y se rompe durante la cocción, y a causa de esto no cubre uniformemente la totalidad del soporte, dejando espacios no esmaltados.



Figura 1. Retirado de un esmalte opaco coloreado por una excesiva contracción en secado de la capa de esmalte. Fotografía: Rafa Galindo.

Causas del defecto

Este defecto se debe a una **excesiva contracción del esmalte durante su secado**. Esto puede darse en esmaltes que se aplican con un grosor excesivo o en esmaltes floculados ⁽¹⁾. Es un defecto frecuente en esmaltes con un difícil control reológico con elevados contenidos en ZnO, MgCO₃, alúmina hidratada etc. o en esmaltes con una excesiva plasticidad (para más información ver apartado “¿quieres saber más?”).

En procesos de monococción, la acumulación de sales solubles en la superficie del soporte puede provocar también este defecto ⁽¹⁾.

El defecto se agrava si además se tiene una **mala adherencia al soporte** a causa de suciedad, grasa o polvo en la superficie de este; una **tensión superficial elevada** o una **excesiva molienda** del esmalte ^{(1) (2)}.

¿Cómo solucionarlo?

El defecto obedece a diferentes causas, por lo que para solucionarlo no existe una acción única. Pueden realizarse las siguientes acciones:

- Sustituir parte de las arcillas o caolín de la composición por fracciones calcinadas ⁽¹⁾.
- **Disminuir la tensión superficial del esmalte**, con el objetivo de que se forme una buena interfase con el soporte.
Los alcalinos disminuyen la tensión superficial. Los cationes divalentes disminuyen la tensión superficial a medida que es mayor el radio iónico⁽³⁾:
Tensión superficial: $Zn^{2+} < Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$
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.
- Controlar el tiempo de molienda, evitando una molienda excesiva.
- Limpiar la superficie a esmaltar.
- En los procesos de monococción en los que la aparición del defecto se deba a la presencia de sales solubles en la superficie del soporte, el defecto puede corregirse añadiendo pequeñas proporciones de carbonato de bario a la pasta

¿Quieres saber más?

¿Cuál es el comportamiento reológico de esmaltes, barbotinas y engobes?

La reología es "la ciencia que estudia la deformación de los materiales cuando se les aplica una fuerza deformante", es decir, es la rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos.

Nuestras barbotinas, esmaltes, colores y engobes en líquido, etc. son fluidos y cuando los agitamos, los aplicamos a pincel, por inmersión o mediante aerografía, los sometemos a esfuerzos y entonces se deforman, es decir "fluyen".

El éxito de las operaciones de esmaltado, colado o incluso el almacenamiento de estos materiales depende de lo que se denomina su "comportamiento reológico" es decir, su comportamiento cuando los sometemos a esfuerzos (agitamos, pincelamos, los hacemos pasara presión por un pequeño orificio, etc.) o cuando simplemente los dejamos en reposo.

No todos los fluidos tienen el mismo comportamiento reológico. **Muchos líquidos**, como el agua, aceite, glicerina, alcoholes, gasolina, etc. pueden caracterizarse completamente midiendo solamente su viscosidad. Esto significa que en este tipo de fluidos la viscosidad solo depende de su composición y de la temperatura, por lo que puede considerarse como una propiedad intrínseca del material y, por tanto, su facilidad para el movimiento es independiente de la fuerza con la que se deforme o de cualquier otra variable que no sea la temperatura. Los fluidos (líquidos o gases) que siguen este comportamiento se denominan "**fluidos newtonianos**" ya que siguen la [ley de newton de la viscosidad](#).

En cambio, las suspensiones concentradas de materiales cerámicos (barbotinas, esmaltes, engobes, etc.) son **suspensiones de partículas entre las que predominan las fuerzas de atracción** y presentan, por lo tanto, comportamientos reológicos no newtonianos que no pueden caracterizarse simplemente mediante la medida de la viscosidad.

El predominio de las fuerzas de atracción entre las partículas de los sólidos que forman la suspensión tiene un profundo efecto sobre las propiedades reológicas de las suspensiones, dado que las partículas al aglomerarse forman estructuras con mayor o menor grado de rigidez, con lo que la viscosidad estará influenciada por el grado de formación de estas estructuras y, por tanto, del tiempo de reposo. Por otra parte, si estas estructuras formadas por acción de las fuerzas de atracción entre partículas son lo suficientemente débiles para poder destruirse mediante aplicación de fuerzas de cizalla (agitación) la viscosidad de las suspensiones dependerá de esta.

Así pues, la viscosidad de la mayor parte de suspensiones concentradas de esmaltes, engobes y barbotinas depende de la propia composición, su concentración, temperatura, agitación y tiempo de reposo. Además, para complicarlo todo un poquito más, la viscosidad también depende de su historia anterior (si ha estado siendo agitada con intensidad, reposo, etc.). Tienen, por tanto, un comportamiento no newtoniano, caracterizado por:

- La viscosidad disminuye a medida que aumenta la agitación a la que son sometidos. Este tipo de comportamiento no newtoniano se denomina "**pseudoplástico**".
- La viscosidad aumenta a medida que aumenta el tiempo de reposo de la suspensión. Este tipo de comportamiento no newtoniano se denomina "**tixotrópico**".

Así pues, resumiendo, la mayor parte de nuestros esmaltes (sobre todo los más concentrados), engobes y barbotinas tienen un **comportamiento pseudoplástico y tixotrópico**.

Como es fácil suponer, no es posible hablar de una viscosidad absoluta para este tipo de materiales, porque la viscosidad depende de su estado de agitación y de la historia previa del material. Se habla, entonces de **viscosidad aparente** y debe hacerse referencia a la agitación (gradiente de velocidades) a la que está sometida en el momento de la medida.

¿Cuál es el efecto de los floculantes y de los desfloculantes?

1) **Floculación.**

Si en un sistema de partículas en suspensión **predominan las fuerzas de atracción** entre partículas (gravitatorias y de Van del Waals) sobre las de repulsión (cargas superficiales del mismo signo), las partículas tienden a aglomerarse formando estructuras tipo castillo de naipes ("flocs") lo que conlleva a

un "espesamiento" de la suspensión que se traduce en un aumento de la viscosidad aparente. En este estado la suspensión está **floculada**.

2) **Desloculación.**

Es el caso contrario. **Prevalecen las fuerzas de repulsión** y las partículas "se rechazan" entre ellas por lo que la suspensión es fluida y, por lo tanto, la viscosidad aparente disminuye. Estas partículas están por tanto dispersadas por las fuerzas de repulsión predominantes.

3) **Floculantes y desfloculantes.**

Mediante la **adición de electrolitos** es posible modificar el balance de fuerzas actuantes sobre las partículas y por lo tanto podemos actuar sobre el estado de estas (floculada o desfloculada). Los agentes que son capaces de modificar este balance se denominan floculantes o desfloculantes, según sean las fuerzas que predominen.

- **Floculantes:** disminuyen las fuerzas repulsivas. Son agentes floculantes los **ácidos fuertes** (clorhídrico, nítrico, etc), las bases polivalentes, las sales derivadas de bases débiles (CaCl₂; MgSO₄; etc), las sales amónicas. También ejercen una acción floculante ácidos débiles como el acético (vinagre).
- **Desfloculantes:** Hacen predominar las fuerzas de repulsión, o evitan el acercamiento de las partículas lo que minimiza la acción de las fuerzas atractivas. Se denominan también "dispersantes" o "fluidificantes". Actúan como agentes desfloculantes las **bases monovalentes**, el **carbonato sódico**, el **silicato sódico** y los **polifosfatos** (hexametafosfato sódico, tripolifosfato sódico, etc.). También existen desfloculantes orgánicos como ácidos húmicos, taninos, ácido acrílico y oxalatos ⁽⁴⁾.

Bibliografía

- (1) HEVIA, R. et al. (Editado, Alicia Durán). "Introducción a los esmaltes cerámicos". Pg. 189. Faenza Editrice. (sf).
- (2) CANTAVELLA, M. "Desarrollo de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos. Apuntes". Pg. 167. Ed. Conselleria d'Educació de la Generalitat Valenciana. Castellón, 2010.
- (3) FERNANDEZ NAVARRO, J. M. "El vidrio". Colección Textos Universitarios. Vol VI. 2ª Ed. Pg. ¿? Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Madrid, 1991.
- (4) SOCIETÀ CERAMICA ITALIANA. "Reologia cerámica applicata". Pgs 100 a 104. Faenza Editrice. Faenza, 1990.