

Definición y estructura de los esmaltes.

¿Qué es un esmalte?

El esmaltado de piezas cerámicas tiene por objetivo dotar al soporte de un revestimiento impermeable que realce su aspecto estético y decorativo y que, además, lo dote de las propiedades físicas y químicas requeridas para su uso. Este revestimiento se denomina “esmalte” (figura 1).

El **esmalte** es una mezcla equilibrada de materias primas, productos semielaborados y aditivos que se aplica en forma de una fina capa sobre el soporte cerámico, que al cocer funde y al enfriar forma una masa compacta de **estructura predominantemente vítrea** (*), insoluble en agua, de resistencia física y resistente a los agentes químicos en los que va a estar en contacto durante su uso (detergentes, álcalis, ácidos, etc.).

Así pues, esencialmente un esmalte es una delgada capa de vidrio, con algunos componentes cristalinos, que reviste un cuerpo cerámico ⁽¹⁾. Los esmaltes, pueden ser considerados como vidrios en el más amplio sentido del término ⁽²⁾.

En general, los esmaltes tienen la misión de ⁽³⁾:

- Impermeabilizar el soporte.
- Facilitar la limpieza y mejorar la higiene.
- Proporcionar a los cuerpos cerámicos una capa protectora.
- Dar un aspecto estético y agradable a la vista a los productos cerámicos.
- En algunos casos, proporcionar algunas propiedades físicas al revestimiento de un material cerámico.



Figura 1. Esmaltes coloreados.
Fotografía: Maite Larena.

(*) Es decir, la estructura de los esmaltes es la de un vidrio. Frecuentemente se ha definido a los vidrios como “líquidos subenfriados de viscosidad infinita”. Esta definición es solo aproximada ya que, a diferencia de los líquidos (incluso los subenfriados), los vidrios no se encuentran en equilibrio ⁽⁴⁾. Otras definiciones coinciden en describir a los vidrios como productos fundidos enfriados hasta un estado rígido, amorfo, sin experimentar cristalización. Debido al aumento de la viscosidad del líquido fundido durante el enfriamiento, los vidrios adquieren propiedades de los sólidos ⁽⁴⁾.

Estructura de los esmaltes.

Aunque los esmaltes tienen una **estructura predominantemente vítrea** (es decir, amorfa), presentan frecuentemente **una o varias fases cristalinas**, formadas por partículas cristalinas infundidas o por cristales que son el resultado de la cristalización de componentes.

- **Fase amorfa:** La estructura amorfa de los vidrios es una estructura desordenada (figura 2), similar a la de los líquidos. En ella, no puede hablarse de “ordenación” atómica, aunque a pequeña escala sí existe un cierto orden (pequeños núcleos ordenados y celdas unidad).

La estructura amorfa se forma tras el enfriamiento de algunas sustancias fundidas (fundamentalmente silicatos y óxido de silicio) en las que, a medida que la temperatura desciende, no se produce cristalización debido al aumento de viscosidad con el descenso de la temperatura, lo que evita el necesario reordenamiento de los átomos para formar un cristal.

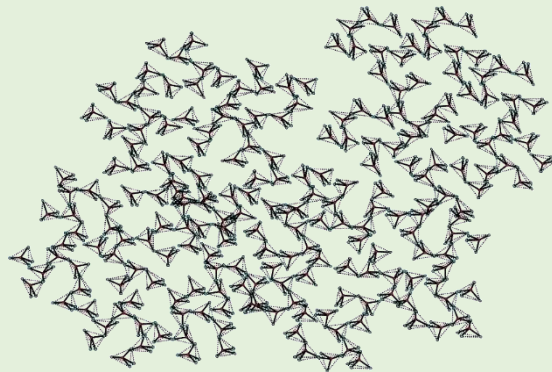


Figura 2. Representación esquemática de la estructura amorfa de un vidrio de SiO₂.

- **Fase cristalina:** Los sólidos cristalinos tienen una estructura ordenada en el espacio, formando una red perfectamente definida (figura 2). El fragmento reticular más pequeño que pueda existir conservando todos los elementos de la simetría del cristal recibe el nombre de celdilla elemental y sus dimensiones representan los parámetros estructurales del cristal.

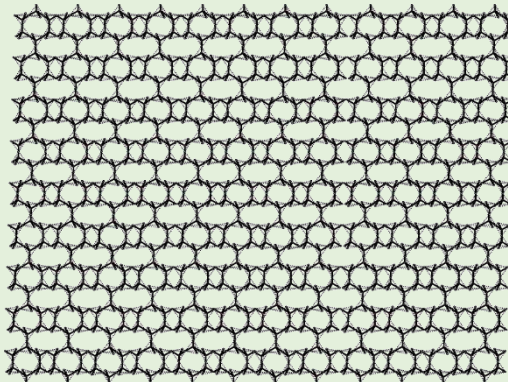


Figura 2. Representación esquemática de la estructura cristalina de SiO_2 .

Observa que en ambas representaciones (figuras 1 y 2) la celda unidad es la misma: el tetraedro Si-O (*) (figura 3)

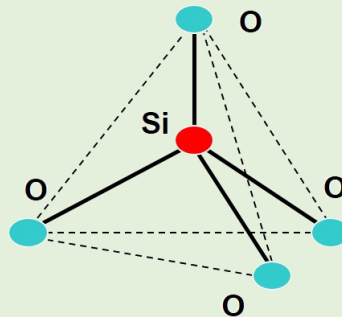


Figura 3. Representación esquemática de la estructura del tetraedro Si-O $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

(*) La unidad básica estructural de los vidrios de silicato es el grupo $[\text{SiO}_4]$, que se representa por una coordinación tetraédrica de cuatro iones O^{2-} alrededor de cada ion Si^{4+} que se conoce como el “tetraedro Si-O”. Esta estructura da al grupo $[\text{SiO}_4]$ una gran estabilidad. El vidrio de silicato está formado, por tanto, por la propagación tridimensional de tetraedros Si-O unidos entre sí por compartición de uno o más vértices de oxígeno, pero nunca mediante aristas o caras comunes. Esta estructura da al vidrio una alta resistencia mecánica, química y térmica (temperatura de fusión superior a $1700\text{ }^\circ\text{C}$) y un bajo coeficiente de dilatación, pero, en contrapartida, el vidrio fundido tiene una elevada viscosidad.

¿Quieres saber más?

Características generales del estado vítreo ⁽⁵⁾.

Ya se ha indicado que los esmaltes están formados mayoritariamente por fase amorfa (vítreo). Las características generales de los esmaltes, por tanto, coinciden con las características generales del estado vítreo.

1. **Carecen de temperatura de fusión.** Una primera particularidad de los vidrios es la de carecer de una verdadera temperatura de fusión que solo la presentan los sólidos cristalinos. Y en el enfriamiento, las masas vítreas pasan de un modo reversible de su forma fundida en estado líquido al estado rígido o congelado sin la aparición de ninguna nueva fase en el sistema, por lo que funden dentro de un intervalo de temperaturas más o menos amplio, ya que las energías necesarias para romper los enlaces de la red vítreo no son equivalentes.
2. **Son líquidos subenfriados en estado metaestable de equilibrio.** Si el enfriamiento de un vidrio fundido transcurre con mayor rapidez que la formación de cristales, puede rebasarse la temperatura

de fusión sin que se produzca la cristalización, obteniéndose entonces un líquido subenfriado. La transición del líquido fundido a líquido subenfriado transcurre sin que aparezca discontinuidad alguna en la curva de volumen específico/temperatura. Como la estabilidad de un líquido subenfriado es menor que la de su fase cristalina y termodinámicamente se halla en un estado metaestable de equilibrio, basta una pequeña perturbación para que se produzca su cristalización súbita.

3. **No están en equilibrio termodinámico.** El cuerpo resultante del enfriamiento de un vidrio fundido no posee la estructura que le correspondería con arreglo a sus parámetros termodinámicos, sino que se encuentra congelado en unas condiciones estructurales propias de una temperatura superior, dentro del intervalo de transformación, en que alcanzó su rigidez. La causa que determina la congelación de una sustancia en estado vítreo radica en el progresivo aumento de la viscosidad que se produce durante su enfriamiento, que impide la agrupación ordenada de sus elementos constituyentes para formar una red cristalina.
4. **Presentan relajación estructural.** Las propiedades de un vidrio no están únicamente determinadas por su composición y temperatura, sino que dependen además de la velocidad con que se haya llevado a cabo su enfriamiento. Si el enfriamiento transcurre con rapidez, los agregados constituyentes del fundido se encuentran limitados en su movilidad por el brusco aumento de viscosidad y el vidrio alcanza su rigidez con una estructura más abierta. Por el contrario, si el enfriamiento se lleva a cabo lentamente, el aumento de viscosidad es gradual y las unidades reticulares disponen de mayor tiempo para agruparse en una forma más compacta y cerrada que conduce a una mayor contracción. Cuanto más lento sea el enfriamiento del vidrio o más largo sea el tiempo que se mantiene a una temperatura dentro del intervalo de transformación, mayor será la contracción que experimente. Este proceso de estabilización es una consecuencia del fenómeno de relajación estructural y constituye otra característica propia del estado vítreo. El tiempo de relajación de un vidrio depende de la temperatura a la que se lleve a cabo y es tanto mayor cuanto más baja sea esta.
5. **Son isótropos.** Los vidrios presentan propiedades iguales en todas las direcciones del espacio como consecuencia de su desorden estructural, que los asemeja a los líquidos y les diferencia de los sólidos cristalinos (*).

(*) Excepto en los sólidos cristalinos cristalizados en el sistema regular o cúbico.

Bibliografía

- (1) ALGORA, E. *"Apuntes de esmaltes y colores cerámicos"* Ed. Generalitat Valenciana. Conselleria de Cultura, Educació i Ciència. València, 1991.
- (2) INSTITUTO DE TECNOLOGIA CERÁMICA (ITC). *"Curso de vidriados cerámicos. Apuntes"*. Castellón, 2003.
- (3) PARMELEE, C.W. *"Ceramic glazes"*. Pg. 1. Ed. Cahners Publishing Company, Inc. 3ª Ed. Massachusetts, 1973.
- (4) FERNANDEZ NAVARRO, J. M. *"El vidrio"*. Colección Textos Universitarios. Vol VI. 2ª Ed. Pg. 52-53. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Madrid, 1991.
- (5) FERNANDEZ NAVARRO, J. M. *"El vidrio"*. Colección Textos Universitarios. Vol VI. 2ª Ed. Pg. 47-51. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Madrid, 1991.