

## Propiedades ópticas de los esmaltes.

### ¿Cuáles son las propiedades ópticas de los esmaltes?

En la ficha "*Propiedades de los esmaltes*" tienes una clasificación de propiedades y en ellas hay un grupo de propiedades ópticas. Las propiedades ópticas de los esmaltes son propiedades de los esmaltes en frío y las principales son la **opacidad, color, brillo -mate**.

Estas propiedades físicas condicionan el aspecto visual y estético de los esmaltes y están determinadas por una serie de variables relacionadas con el proceso de elaboración del esmalte y por su composición química y algunas características físicas de las materias empleadas.

### Opacidad.

#### ¿Qué es la opacidad?

Un vidrio o un esmalte, son opacos (figura 1) cuando su composición y características impiden el paso de la luz y la dispersa.

La opacidad está provocada por la dispersión de la luz en un medio heterogéneo uniformemente distribuido (figura 2)



Figura 1. Lavabo esmaltado con un esmalte opaco blanco.  
Fotografía. Rafa Galindo.

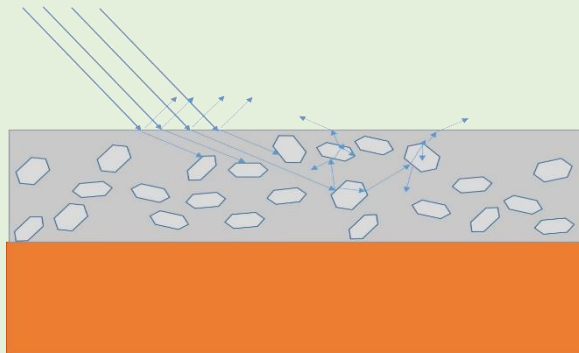


Figura 2. Mecanismo de opacificación de esmaltes.  
Imagen: Rafa Galindo.

La dispersión de la luz es el resultado de varios fenómenos de interacción de la luz con las fases diseminadas como son la reflexión, refracción y difracción <sup>(1)</sup>. Como consecuencia de estos fenómenos, el grado de opacidad resultante directamente relacionado con el grado de dispersión, dependerá del número y tamaño de las inclusiones diseminadas, de la diferencia de los índices de refracción de las mismas respecto a la fase vítrea y de la longitud de onda de la luz incidente <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup>.

La fase dispersa, responsable de la opacificación del esmalte, está constituida principalmente por pequeñas partículas cristalinas, procedentes de infundidos o de recristalizaciones y, en menor medida, por gases ocluidos <sup>(4)</sup>. De todas formas, cualquier heterogeneidad del esmalte con un [índice de refracción](#) diferente provoca cambios en la dirección y velocidad del haz de luz incidente y colabora, por tanto, con la dispersión de la luz.

Un esmalte homogéneo, constituido al 100 % por fase vítrea será transparente. En cambio, si en este esmalte se generan, o introducimos, pequeños cristales con un índice de refracción muy diferente al de la fase amorfa, cambiará la velocidad, y por tanto la dirección de la luz al incidir en cada cristal, además de producirse los efectos de reflexión, refracción y absorción de la luz. El resultado final es que será imposible ver el soporte: los pequeños cristales presentes en el vidriado están por tanto, opacificándolo.

La opacidad de un esmalte depende de los siguientes factores:

1. **La diferencia de índices de refracción entre del vidrio y la fase cristalina.** Cuanto mayor es esta diferencia, la dispersión de luz también es mayor. A título de ejemplo, el índice de refracción de un vidrio estándar oscila entre 1,50 y 1,57 <sup>(5)</sup> mientras que los índices de refracción de los opacificantes, que puedes ver en una tabla en esta misma ficha, oscilan entre 2,04 y 2,70.
2. **El tamaño de las partículas del opacificante** (o de la fase dispersa) que se sitúa sobre 1  $\mu\text{m}$ , es decir, ligeramente superior a la longitud de onda de la luz (0.4-0.7 $\mu\text{m}$ ).
3. La **cantidad** de estas fases dispersas o **concentración**. Es decir, la cantidad de opacificante que introducimos o la cantidad de fases dispersas, con diferente coeficiente de refracción, que se generan en el vidrioado.

### ¿Cómo opacificar un esmalte?

Para conseguir la opacidad de un vidrioado es necesaria la presencia de numerosas partículas cristalinas, burbujas o gotitas de fases líquidas inmiscibles, uniformemente distribuidas en un rango de tamaños correspondiente a la longitud de onda de la luz incidente (entre 0,5 y 1  $\mu$ ).

Cuanta mayor sea la diferencia entre los índices de refracción del opacificante y del vidrioado, mayor será la opacidad de éste. Los índices de refracción de las fases vítreas están entre 1,5 y 1,6. El índice de refracción de un borosilicato fundido oscila entre 1,47 y 1,51, y el de la sílice fundida (vidrio de sílice) es de 1,458, y de la mayoría de opacificantes utilizados oscila, como ya se ha indicado, entre 2,04 y 2,70.

Los principales óxidos opacificantes son:

Óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ )  
 Óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ )  
 Óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )  
 Óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ )  
 Óxidos de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )

En la siguiente tabla tienes algunas de las materias primas empleadas para introducir óxidos opacificantes y sus índices de refracción medios:

Materia prima		Índice de refracción medio
Óxido de estaño	$\text{SnO}_2$	2,04
Óxido de circonio	$\text{ZrO}_2$	2,40
Anatasa	$\text{TiO}_2$	2,50
Óxido de antimonio (III)	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	2,60
Silicato de circonio	$\text{ZrSiO}_4$	2,05
Óxido de cerio	$\text{CeO}_2$	2,33
Rutilo	$\text{TiO}_2$	2,70
Esfena	$\text{CaO.TiO}_2.\text{SiO}_2$	2,33

Los opacificantes pueden comportarse de dos maneras diferentes en el seno del esmalte <sup>(6)</sup>:

- Opacificantes que permanecen en el vidrioado en la misma forma en que han sido adicionado.
- Opacificantes que recristalizan durante el enfriamiento.

El procedimiento habitual para obtener la opacificación de un esmalte es añadir alguna de estas materias primas en la proporción y el tamaño de partícula adecuado. En esmaltes fritos, se añade una frita opaca.

### Opacificantes.

1. **Óxido de estaño.** La opacificación por óxido de estaño se debe a la formación de pequeñísimos cristales de casiterita finamente divididos. Aparte de esta finísima distribución de tamaños, el

óxido de estaño presenta también una gran superficie específica ( $S_{ep} > 4,5 \text{ m}^2/\text{gr}$ ), lo que le convierte en un eficaz opacificante introducido en molienda. Es altamente insoluble en los silicatos fundidos <sup>(7)</sup>. Nunca se emplea en fritado ya que forma fácilmente estannatos solubles en el esmalte.

Tiene un precio muy elevado, por lo que su uso se limita a la cerámica artística y a algunos esmaltes de vajillas o sanitarios.

La opacidad con  $\text{SnO}_2$  resulta intensa en composiciones ricas en  $\text{PbO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se debilita, hasta llegar prácticamente a desaparecer, en esmaltes con altos contenidos en alcalinos y  $\text{B}_2\text{O}_3$ , por disolución del óxido de estaño en el esmalte.

Normalmente se utiliza siempre en porcentajes inferiores al 4 %.

2. **Óxido de titanio.** Se emplea como opacificante en presencia de boro y en vidriados ricos en alúmina. Es posible también conseguir vidriados mate de titanio por cristalización del óxido de titanio durante el enfriamiento en esmaltes de plomo y plomo-calcio. Existe en tres formas diferentes: rutilo, anatasa y broockita. Otros compuestos que introducen  $\text{TiO}_2$  en el vidriado son la esfena ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) y la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). Se emplean como opacificantes **anatasa** y **rutilo**

- A temperaturas alrededor de los  $1000^\circ\text{C}$  la **anatasa** recristaliza como rutilo dando tonalidades amarillentas y en consecuencia modificando la tonalidad del esmalte. Esta recristalización está favorecida por una temperatura de cocción alta y una baja viscosidad en fundido <sup>(5)</sup> y en consecuencia limita la utilización de la anatasa en la fabricación de esmaltes blancos opacificados.

Se puede conseguir una tonalidad blanca a base de  $\text{TiO}_2$  de cristales de silicotitanato de calcio ( $\text{CaTiSiO}_5$ ). Este compuesto se forma ya durante el calentamiento del esmalte, se disuelve a la temperatura de maduración de éste y cristaliza durante el enfriamiento.

- El **rutilo** se encuentra en el mercado en diferentes distribuciones de tamaños con las denominaciones de **arena de rutilo** (50 % >  $175 \mu\text{m}$ , generalmente), y **harina de rutilo** derivada de la molienda de la anterior (95 % <  $15 \mu\text{m}$ , generalmente).

3. **Óxido de circonio.** Los compuestos de circonio están siendo mayoritariamente utilizados como opacificantes, especialmente en la industria cerámica y como elementos básicos en algunos pigmentos (circonatos). De estos compuestos los más importantes son el óxido ( $\text{ZrO}_2$ ) y el silicato ( $\text{ZrSiO}_4$ ).

El  $\text{ZrSiO}_4$  tiene un uso muy generalizado en la industria cerámica para la fabricación de fritas y vidriados opacos. Ha sustituido al  $\text{SnO}_2$  a causa del elevado precio de éste. Puede introducirse en fritado y también como adición en molienda.

Los silicatos de circonio presentes en el mercado se clasifican de acuerdo con su distribución granulométrica, y por lo tanto de acuerdo con su poder opacificante en el vidriado:

- **Arena de circonio** (35% >  $125\mu\text{m}$ ). No opacifica. Normalmente no se emplea como opacificante debido a su gruesa granulometría y baja superficie específica. En general se emplea para obtener esmaltes muy resistentes a la abrasión y rústicos, pues da texturas muy rugosas.
- **Harina de circonio.** Se usa como opacificante en la fabricación de fritas opacas (blancos de circonio) ya que su distribución granulométrica asegura su fusión fácilmente.
- **Micronizados de circonio** (96% <  $60 \mu\text{m}$ ). Son opacificantes. Se emplean normalmente como aditivos en el molino. Presentan una granulometría óptima para la opacificación (90 % de partículas con diámetro medio inferior a  $5 \mu\text{m}$ ). Su análisis químico es similar al de arenas y harinas de circonio.

4. **Óxido de cerio.** Es muy buen opacificante aunque no se suele utilizar a causa de su elevado precio. No es insoluble en las masas fundidas de silicato por lo que no se puede fritar y hay que añadirlo como aditivo de molienda en el molino. Tiene tendencia a dar tonos amarillentos. Esto se acentúa más en esmaltes de plomo por lo que es conveniente utilizarlo en esmaltes aplúmbicos ricos en sílice y alúmina.
5. **Óxidos de antimonio (III) (V).** Son buenos opacificantes para esmaltes de baja temperatura, con alto índice de refracción, aunque de elevada toxicidad, lo que limita su aplicación. Volatilizan a partir de 1000°C. En esmaltes de plomo forman el conocido "amarillo de Nápoles" (antimoniato de plomo) por lo que es conveniente su utilización, como opacificante, en esmaltes aplúmbicos. Se introducen siempre en la frita.

## Color

### ¿Qué es el color?

El color que percibimos de los objetos o de los materiales iluminados es la sensación que nos provocan, a través de los ojos, un conjunto de radiaciones que emiten dichos objetos o materiales cuya longitud de onda se encuentra en el rango visible del espectro electromagnético, es decir, que tienen una longitud de onda comprendida, aproximadamente, entre 400 y 700 nm.

Cuando se ilumina un objeto se producen diferentes fenómenos ópticos: parte de la intensidad del haz luminoso incidente es **reflejada**, otra parte es **absorbida** y el resto **se transmite** a través del objeto (si es transparente) o se dispersa en él (por ejemplo en los cuerpos opacos). La proporción en la que pueden darse estos fenómenos depende de la naturaleza del material, de la longitud de onda de la radiación incidente y de su ángulo de incidencia.

El tono del color que observamos depende del conjunto de intensidades que nos llegan, dentro del campo visible del espectro. Una luz con todas las longitudes de onda del espectro visible se percibe blanca.

### ¿Cómo se colorean los esmaltes cerámicos?

El color en los esmaltes cerámicos (figura 3) se consigue mediante la incorporación a su composición de materias primas que contengan elementos metales de transición (V, Ni, Mn, Fe, Co, Cu, Cr, etc.).

Existen tres mecanismos de coloración de los esmaltes cerámicos <sup>(8)</sup>:

1. **Disolución.** El elemento cromóforo desarrolla el color formando parte integrante de la propia red del silicato, como **ion soluble** (por ejemplo, iones  $V^{5+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  etc.). El esmalte, por tanto, se colorea con los iones de los metales de transición. Así pues los óxidos o sales de cobre, hierro y otros metales de transición que se disuelven en el silicato fundido, lo colorean. Las materias primas que actúan así se denominan "**colorantes**" (figura 4).

La coloración así obtenida depende del catión colorante y su concentración, de su estado de oxidación, de la composición del vidriado, de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento, por lo que, en general, dan colores poco estables.



Figura 3. Esmaltes coloreados.  
Fotografía: Maite Larena.



Figura 4. Óxidos colorantes.  
Fotografía: Maite Larena.

Excepto en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , todos los óxidos colorantes empleados tienen además un carácter fundente (aunque poca influencia en la fusibilidad puesto que se emplean en porcentajes reducidos).

2. **Suspensión coloidal.** El mecanismo de coloración por suspensión coloidal se debe a la dispersión de la luz producida por las partículas de [tamaño coloidal](#) formadas en el proceso de fusión, a partir de la masa fundida. El color depende en gran medida del tamaño de los agregados coloidales. Al crecer estos se produce un desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda largas, tomando un tinte castaño. Se obtienen mediante este mecanismo los rojos de cobre (rojo sangre de toro – figura 5).



Figura 5. Jarra de gres con esmalte rojo sangre de toro.  
Fotografía: Rafa Galindo.

3. **Inclusión.** El vidriado se colorea mediante partículas cristalinas coloreadas e insolubles en silicatos fundidos. La sustancia cromófora se mezcla en la estructura del esmalte formando parte como partículas individuales que no se disuelven en el vidrio fundido y permanecen como tales tras el enfriamiento. Es el mecanismo de coloración propio de los **pigmentos calcinados** (figura 6) que son inertes en el silicato fundido, al que le aportan su propio color.

La coloración obtenida depende de la estructura y composición del pigmento y de su concentración. Están poco afectados por los cambios de temperatura (en el rango de trabajo) y por la composición del esmalte. En general dan colores muy estables.



Figura 6. Pigmentos calcinados.  
Fotografía: Ana Morferrer.

#### Superficie mate.

El efecto mate en los esmaltes cerámicos se debe a la refracción y difusión de la luz que se refleja en la superficie a causa de las irregularidades presentes en la superficie <sup>(9)</sup>. Así pues, un cuerpo mate difunde perfectamente la radiación que le llega <sup>(10)</sup>.

La superficie mate puede obtenerse en los esmaltes de diferentes maneras <sup>(9) (11) (12)</sup>:

- Fusión incompleta de uno o varios componentes del esmalte y presencia de infundidos.
- Desvitrificación.
- Superficie mate obtenida mediante tratamientos químicos (corrosión mediante  $\text{HF}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o mecánicos (abrasión por arenado, etc.).

Los dos primeros mecanismos son los mismos que se describieron para la opacificación. La diferencia radica en que en los esmaltes mate, las microheterogeneidades se encuentran preferentemente en la

superficie del esmalte y tienen el tamaño adecuado para romper su tersura. Esto implica que los vidriados mate tendrán un cierto grado de opacidad, en función del índice de refracción de las fases cristalinas <sup>(13)</sup>.

A fin de que las superficies mate no parezcan excesivamente rugosas, las irregularidades, los infundidos y las cristalizaciones deben mantenerse por debajo de 60  $\mu\text{m}$  <sup>(9)</sup>.

La rugosidad de la superficie está influida por la presencia de cristalizaciones procedentes de infundidos o de recristalizaciones de material previamente fundido. Sin embargo, el grado de cristalinidad no es el único parámetro que influye en la rugosidad superficial. El factor más importante, según M Sheikhattar <sup>(14)</sup> es la morfología de los cristales que crecen y su protuberancia en la superficie.

Según Parmelee <sup>(8)</sup>, las fases responsables de la textura mate por desvitrificación son anortita ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), tridimita ( $\text{SiO}_2$ ), mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y wollastonita ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Estas fases corresponden a los conocidos como **mates de calcio**. También es posible obtener **mates de magnesio** <sup>(14)</sup> en cuyas fases cristalinas puede encontrarse protoenstatita ( $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ), forsterita ( $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ), espinela ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cordierita ( $2\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) o safirina ( $4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) y otros, como **mates de bario** (celsiana  $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) y de **cinc** (willemita  $\text{ZnSiO}_4$ ).

#### Superficie brillante.

El efecto brillo en los esmaltes cerámicos se debe a la reflexión de la luz incidente, de manera que un vidriado será tanto más brillante cuanto mayor sea la proporción de la intensidad de la luz reflejada respecto a la intensidad de la incidente. La proporción de luz difundida por las superficies brillantes es muy baja <sup>(10)</sup>.

Igual que sucedía con los vidriados mates, el estado de la superficie juega un papel importantísimo en el brillo. Las superficies lisas, libres de irregularidades incluso a escala microscópica, dan vidriados brillantes mientras que, como se ha indicado, las pequeñas microheterogeneidades presentes en la superficie de los esmaltes dan el efecto mate.

#### Bibliografía

- (1) FERNANDEZ NAVARRO, J. M. "El vidrio". Colección Textos Universitarios. Vol VI. 2ª Ed. Pg 545. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Madrid, 1991.
- (2) CANTAVELLA, M. "Desarrollo de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos. Apuntes". Pgs 54-55. Ed. Conselleria d'Educació. Generalitat Valenciana. València, 2010.
- (3) PARMELEE, C.W. "Ceramic glazes". Pg 460. Ed. Cahners Publishing Company, Inc. 3ª Ed. Massachusetts, 1973.
- (4) ALGORA, E, "Apuntes de esmaltes y colores cerámicos". Pg 16-17. Ed. Conselleria de Cultura, Educació i Ciència. Generalitat Valenciana. València, 1991.
- (5) HEVIA, R. et al. (Editado, Alicia Durán). "Introducción a los esmaltes cerámicos". Pg. 163. Faenza Editrice. (sf).
- (6) DEL OLMO GUILLÉN, L. "Vidriados opacificados con circonio". Conferencia pronunciada durante la VIII Semana de Estudios Cerámicos. Barcelona, Junio de 1966. BOL. SOC. ESP. CERÁM., VOL. 5 - N.º 5. Disponible en <http://boletines.secv.es/upload/196605661.pdf> [Consulta 14-03-2020].
- (7) PARMELEE, C.W. "Ceramic glazes". Pg 12 - 23. Ed. Cahners Publishing Company, Inc. 3ª Ed. Massachusetts, 1973.
- (8) PARMELEE, C.W. "Ceramic glazes". Pg 7-8. Ed. Cahners Publishing Company, Inc. 3ª Ed. Massachusetts, 1973.
- (9) PARMELEE, C.W. "Ceramic glazes". Pg 373-375. Ed. Cahners Publishing Company, Inc. 3ª Ed. Massachusetts, 1973.
- (10) MONROS, G. et al. "El color en la cerámica. Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica". Pg 39. E. Publicacions de la Universitat Jaume I. Castellón, 2003.
- (11) HEVIA, R. et al. (Editado, Alicia Durán). "Introducción a los esmaltes cerámicos". Pg. 162. Faenza Editrice. (sf).
- (12) MATTHES, W.E. "Vidriados cerámicos". Pg 222. Ed. Omega. Barcelona, 1990.
- (13) CANTAVELLA, M. "Desarrollo de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos. Apuntes". Pgs 148-149. Ed. Conselleria d'Educació. Generalitat Valenciana. València, 2010.
- (14) SHEIKHATTAR, M. "Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes". Materials Characterization. Ed. Elsevier. 2016.
- (15) PÉREZ, J. "Vidriados mates de alta temperatura con elevada resistencia química" En Qualicer 2006. IX Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón: Cámara de Comercio, Industria y Navegación. P.BC. 179-194. 2006. Disponible en <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/0062314s.pdf> [Consulta 14-03-2020].