

## Esmaltes blancos brillantes.

### Blancura y opacidad



Figura 1. Plato de gres con esmalte blanco brillante.  
(Diámetro 42 cm) Autor: Rafa Galindo.

Los esmaltes blancos (figura 1) son esmaltes que han sido opacificados. La opacidad en los vidrios y esmaltes está provocada por la dispersión de la luz en un medio heterogéneo uniformemente distribuido (figura 2).

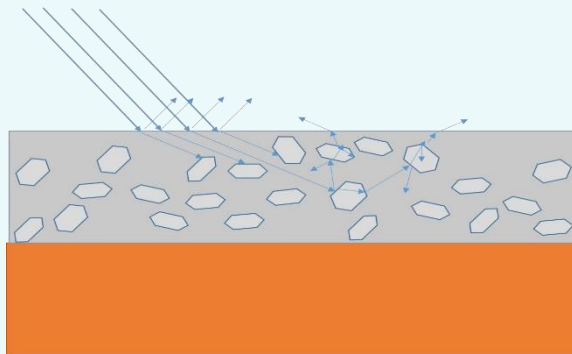


Figura 2. Mecanismo de opacificación de esmaltes.  
Imagen: Rafa Galindo.

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 opacificación es provocada por la dispersión de **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 de propagación de la luz, y por tanto la dirección del haz al incidir en cada cristal, además de producirse los efectos de reflexión, refracción y absorción. El resultado final es que será imposible ver el soporte y la luz será dispersada en todas direcciones y en todas las longitudes de onda del espectro visible. Un haz luminoso formado por todas las longitudes de onda del espectro visible da como resultado el **color blanco** y la imposibilidad de atravesar el esmalte en todo su espesor, la **opacidad**.

Por tanto, para conseguir la opacidad de un vidriado 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 vidriado, mayor será la opacidad de este. 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.

## Brillo

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>(5)</sup>.

El estado de la superficie juega un papel importantísimo en el brillo. Las superficies lisas, libres de irregularidades <sup>(6)</sup> 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. En este sentido, favorecen las superficies brillantes los esmaltes con una baja viscosidad y una baja tensión superficial en fundido.

La presencia de cristales formados durante el enfriamiento puede disminuir el brillo de los esmaltes por lo que, si el esmalte tiene una baja relación alúmina/sílice y es, por tanto, propenso a la formación de cristales, es conveniente reducir el tiempo de enfriamiento (especialmente en la primera fase) el máximo posible <sup>(6)</sup>. En este sentido, la coloración por pigmentos es menos beneficiosa para obtener superficies brillantes que la coloración por disolución del cromóforo <sup>(6)</sup>.



Figura 3. Jarra de gres con esmalte blanco brillante.  
Autor: Rafa Galindo.

## Recomendaciones para la formulación de esmaltes blancos brillantes para gres artístico (1280 °C)

### 1. Opacidad-blancura.

El procedimiento de opacificación habitual en los esmaltes de gres de alta temperatura es el de adicionar materias primas que contengan alguno de los siguientes opacificantes:

- Óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ).
- Óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ).
- Óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).
- Óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ).

Los óxidos de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) son también opacificantes pero no se emplean en esmaltes de alta temperatura debido a que volatilizan a partir de 1000 °C.

Puede emplearse también ceniza de huesos para obtener una opacidad debida a los fosfatos.

La concentración óptima de cada opacificante depende de la composición del esmalte.

### Opacificantes.

**Óxido de estaño.** Es un agente opacificante muy usado en esmaltes de gres artístico debido a su gran rendimiento, a su baja solubilidad en los esmaltes fundidos <sup>(3)</sup>; al aspecto lechoso agradable de los blancos obtenidos con él y la facilidad para adicionarlo en la composición.

*El  $\text{SnO}_2$  en la composición del esmalte:*

- Se puede añadir tal como lo encontramos en el mercado en proporciones inferiores al 6 %. A partir de adiciones del 4 % en peso se obtiene un blanco uniforme <sup>(4)</sup> y en algunos esmaltes puede ser necesario llegar hasta el 10 % en peso.
- La presencia de óxidos alcalinos y  $\text{B}_2\text{O}_3$  disminuyen el poder opacificante del óxido de estaño. Sin embargo el efecto negativo de los alcalinos se puede compensar aumentando el porcentaje de  $\text{SiO}_2$  en el esmalte <sup>(3)</sup>.
- La presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  y  $\text{ZnO}$  refuerzan el efecto opacificante del  $\text{SnO}_2$  <sup>(3)</sup>.

- Una adición de entre el 3 % y el 8 % de ZnO favorece la opacidad al formar una estructura mixta de ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Un contenido de alúmina de 0,67 moles (en fórmula Seger) hace el SnO<sub>2</sub> prácticamente insoluble en el vidriado fundido.
- Puede mejorarse la opacidad de algunos esmaltes con contenidos bajos en SnO<sub>2</sub> adicionando como complemento opacificante silicato de circonio micronizado.
- El SnO<sub>2</sub> puede afectar a la coloración del esmalte:
  - En esmaltes con pequeñas cantidades de cromo puede virar hacia colores rosa.
  - Modifica los colores de óxido de hierro virándolos hacia tonalidades pardas.
  - Vira el pardo oscuro de manganeso a pardo violáceo.

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

**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 (ZrO<sub>2</sub>) y el silicato (ZrSiO<sub>4</sub>).

*El ZrO<sub>2</sub> en la composición del esmalte:*

- En esmaltes de gres de alta temperatura el óxido de circonio tiene un uso como opacificante más reducido limitándose al empleo de micronizado de circonio adicionado al molino como materia prima opacificante, bien acompañando al SnO<sub>2</sub> o solo. Un 5 % es suficiente para obtener un buen blanco en muchos esmaltes aunque en otros el porcentaje de ZrO<sub>2</sub> en la composición puede llegar hasta el 15 %<sup>(3)</sup>.
- Usando ZrSiO<sub>4</sub> micronizado como adición al molino (sin fritar), sufre una disolución parcial entre 900 y 1000 °C recristalizando como ZrO<sub>2</sub> en esmaltes con bajo contenido en SiO<sub>2</sub> (inferior al 52 % en peso) y con un porcentaje elevado de alcalinos; o como ZrSiO<sub>4</sub> en esmaltes con contenidos de SiO<sub>2</sub> superiores al 55 %.
- En esmaltes opacificados con ZrO<sub>2</sub>, con porcentajes superiores al 10 %, los alcalinos tienen una baja influencia.
- Una óptima opacificación con ZrO<sub>2</sub> se obtiene entre 2,5 a 4,5 mol de SiO<sub>2</sub> (fórmula Seger) y una relación molar sílice alúmina entre 8.1 y 10.1<sup>(4)</sup>.

El blanco obtenido usando el ZrO<sub>2</sub> como único opacificante es un blanco neutro ("blanco de frigorífico") muy uniforme, por lo que puede emplearse mezclado algo de SnO<sub>2</sub> para mejorar su aspecto.

**Óxido de titanio.** Cuando se emplea como opacificante suele dar tonalidades amarillentas en esmaltes ricos en alúmina y, en muchas ocasiones, se emplea como elemento capaz de alterar el color de algunos óxidos colorantes.

Durante la cocción el óxido de titanio se disuelve completamente en el vidriado fundido, y a temperaturas alrededor de los 1000°C la anatasa recristaliza en cristales pequeños de anatasa o de rutilo como fase opacificante, dando tonalidades amarillentas y en consecuencia modificando la tonalidad del esmalte. Esta recristalización está favorecida por una temperatura de cocción alta y, a diferencia del circonio, una baja viscosidad en fundido<sup>(7)</sup> y en consecuencia limita la utilización de la anatasa en la elaboración de esmaltes blancos opacificados.

*El TiO<sub>2</sub> en la composición del esmalte:*

- El óxido de titanio se presenta en tres formas diferentes: rutilo, anatasa y broockita. Otros compuestos que introducen TiO<sub>2</sub> en el vidriado son la esfena (CaTiSiO<sub>5</sub>) y la ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>). Se emplean como opacificantes anatasa y rutilo.
- En pequeñas cantidades (1 %) intensifica los colores. En cantidades intermedias (del 2 al 5 %) producen una cierta opacidad, y en los esmaltes coloreados, fracciona (mancha) los colores (figura 4). En mayores porcentajes (hasta un 20 %) cambia los colores y matiza la superficie por cristalización de grandes cristales de rutilo<sup>(6)</sup><sup>(8)</sup>.



Figura 4. Bol de gres con esmalte brillante de cobre y titanio.

Autor: Rafa Galindo.

- Se puede conseguir una tonalidad blanca a base de  $TiO_2$  en esmaltes con  $CaO$  por formación de cristales de silicotitanato de calcio ( $CaTiSiO_5$ ). Este compuesto se forma ya durante el calentamiento del esmalte, se disuelve a la temperatura de maduración de este y cristaliza durante el enfriamiento.

**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. Es conveniente utilizarlo en esmaltes alúmbicos ricos en sílice y alúmina.

**Ceniza de huesos.** La opacificación de vidrios mediante fosfatos es la forma más antigua para la obtención deliberada de vidrios opales <sup>(1)</sup>. La materia prima empleada para ello fue la **ceniza de huesos** y, posteriormente el **guano**. La opacificación por fosfatos se debe, principalmente, a la presencia de minúsculas gotitas de una fase amorfa dispersa en la que pueden formarse pequeños cristales de fosfato tricálcico y apatito. La opacificación se intensifica a medida que aumenta la proporción de  $CaO$  en el esmalte <sup>(1)</sup>.

## 2. Brillo.

Desde el punto de vista de la composición, favorece la obtención de una superficie brillante del esmalte:

- Porcentajes elevados de  $SiO_2$  con una cantidad suficiente de  $Al_2O_3$  (normalmente es suficiente una relación molar  $SiO_2: Al_2O_3$  de 1:10). Debe evitarse, en la medida de lo posible, la incorporación de  $SiO_2$  como cuarzo o arena cuarcífera. Para conseguir una superficie brillante es preferible su incorporación como silicato (wollastonita, feldespato, arcillas caolín, etc.).
- Presencia de  $CaO$  y pequeñas cantidades de  $MgO$ ,  $ZnO$  y  $BaO$ .
- Una baja viscosidad y un buen estirado del esmalte favorece el brillo.

## Algunas fórmulas

Una forma segura para iniciar la formulación de esmaltes blanco brillante es partir de la composición 4/3/2/1 de Leach <sup>(9)</sup> (figura 5) y a partir de esta composición buscar la tonalidad de blanco requerida mediante el uso de opacificantes y óxidos RO:

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Feldespato potásico	40
Cuarzo	30
Carbonato cálcico	20
Caolín	10

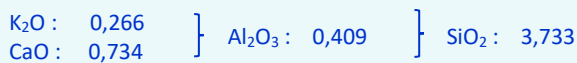


Figura 5. Prueba de esmalte blanco brillante, sobre pasta blanca y roja. Referencia: (9).

Este esmalte, opacificado con **circonio** queda de la siguiente manera:

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Feldespato potásico	36,4
Cuarzo	27,3
Carbonato cálcico	18,2
Caolín	9,1
Silicato de circonio micronizado	9,1

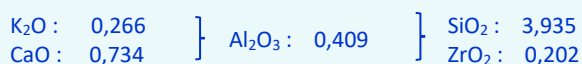


Figura 6. Prueba de esmalte blanco brillante, sobre pasta blanca y roja. Referencia: (9).

Otro esmalte claro que puede servir como punto de partida es la composición :

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Feldespato potásico	80
Cuarzo	10
Carbonato cálcico	10

Aquí tenemos dos variantes <sup>(9)</sup> que pueden ser de interés, el primero (figura 7) opacificado con silicato de circonio y el segundo (figura 8) con ceniza de huesos. El esmalte no tiene caolín, por lo que, si es necesario, se mantiene la suspensión con hasta un 2 % de bentonita para facilitar el almacenamiento y la aplicación del esmalte:

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Feldespato potásico	75
Cuarzo	7,3
Carbonato cálcico	8,2
Silicato de circonio micronizado	9,1

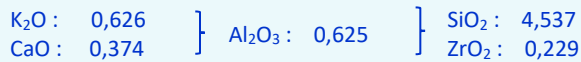


Figura 7. Prueba de esmalte blanco brillante, sobre pasta blanca y roja. Referencia: (9).

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Feldespato potásico	77,5
Cuarzo	9,3
Carbonato cálcico	9,5
Ceniza de huesos	2,0
Bentonita	2,0

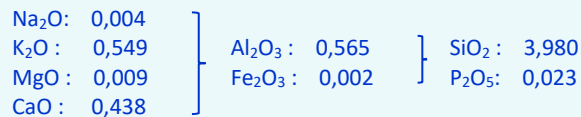


Figura 8. Prueba de esmalte blanco brillante, sobre pasta blanca y roja. Referencia: (9).

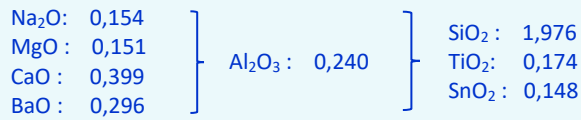
(Nota: las pequeñas cantidades molares de hierro, sodio y magnesio son aportadas por la bentonita, de fórmula molecular <sup>(10)</sup>: 0,20 Na<sub>2</sub>O · 0,33 MgO · 0,09 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0,83 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3,87 SiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. Aunque no son significativas se ha preferido incluirlas en la fórmula Seger).

A una composición de base Feldespato/cuarzo/carbonato de cal/caolín semejante a la 4/3/2/1 de Leach de añadimos bario y magnesio y opacificamos con óxido de estaño y rutilo. El resultado (figura 9) es el siguiente:



Figura 9. Prueba de esmalte blanco brillante.  
Autor: Rafa Galindo.

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Feldespató sódico	26,6
Cuarzo	17,4
Carbonato cálcico	8,3
Caolín	7,3
Carbonato de bario	19,3
Dolomita	9,2
Oxido de estaño	7,3
Harina de rutilo	4,6



Otro esmalte blanco brillante opacificado con estaño y titanio (figura 10):

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Nefelina	67,6
Cuarzo	9,0
Carbonato cálcico	4,5
Dolomita	4,5
Carbonato de bario	2,7
Carbonato de litio	4,5
Óxido de cinc	2,7
Óxido de estaño	2,3
Harina de rutilo	2,3

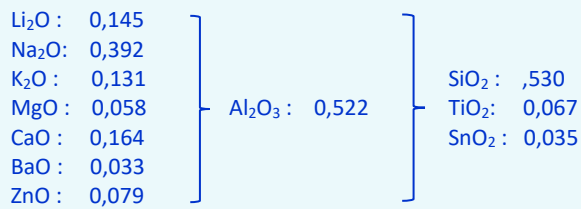


Figura 10. Prueba de esmalte blanco brillante.  
Autor: Rafa Galindo.

El mismo esmalte, aplicado sobre un engobe blanco, tiene el siguiente aspecto (figura 11):

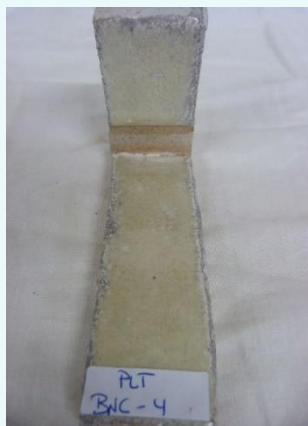


Figura 11. Prueba de esmalte blanco brillante aplicado sobre engobe blanco.  
Autor: Rafa Galindo.

## Bibliografía

- (1) FERNANDEZ NAVARRO, J. M. "El vidrio". Colección Textos Universitarios. Vol VI. 2ª Ed. Pgs. 545-552. 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". Pgs 7-16. Ed. Cahners Publishing Company, Inc. 3ª Ed. Massachusetts, 1973.
- (4) ALGORA, E, "Apuntes de esmaltes y colores cerámicos". Pg 16-22. Ed. Conselleria de Cultura, Educació i Ciència. Generalitat Valenciana. València, 1991.
- (5) 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.
- (6) MATTHES, W.E. "Vidriados cerámicos". Pgs 60-61. Ed. Omega. Barcelona, 1990.
- (7) HEVIA, R. et al. (Editado, Alicia Durán). "Introducción a los esmaltes cerámicos". Pg. 163. Faenza Editrice. (sf).
- (8) BRITT, J. "The complete guide to high-fire glazes. Glazing and firing at cone 10". Pg 22. Lark Ed. 1ª Ed. New York, 2007.
- (9) BRITT, J. "The complete guide to high-fire glazes. Glazing and firing at cone 10". Pgs 60-63 Lark Ed. 1ª Ed. New York, 2007.
- (10) AMORÓS ALBARO, J.L. BARBA, A.; BELTRÁN, V. "Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas". 1ª Ed. Pg.100. AICE-ITC. Castelló, 1994.