

Capítulo 4: Making a stable glaze

Hacer esmaltes estables es todavía dos partes de ciencia y una parte de arte, aunque hemos progresado mucho al desarrollar el material para este libro. La teoría no está lo suficientemente desarrollada para asegurar la realización de un esmalte estable únicamente a partir del conocimiento de la química o la composición de un esmalte. Sabemos lo suficiente como para mejorar drásticamente las posibilidades de hacer vidriados estables presentando un conjunto de "reglas" a seguir. También presentaremos algunas "pautas" que podrían mejorar aún más las posibilidades de hacer esmaltes estables; sin embargo, hay muchos menos datos para respaldar estas pautas. Algunas palabras de explicación vienen al caso.

En los primeros años de investigación sobre vidriados, desde la época de Seger en la última mitad del siglo XIX hasta aproximadamente 1970, hubo grandes esfuerzos para comprender la fabricación de esmaltes estables. Sin embargo, este trabajo se realizó en un contexto completamente diferente. Se hizo con el objetivo de mantener el plomo en los esmaltes. También se realizó durante un período en el que la instrumentación analítica era primitiva en comparación con la que está disponible en la actualidad. La medición de trazas de plomo requería un tedioso análisis de laboratorio que necesitaba mucho tiempo y no era tan preciso ni exacto como se puede hacer actualmente. Por lo tanto, el conocimiento desarrollado durante esa época, aunque desarrollado por personas muy talentosas, no se puede utilizar directamente con confianza. Hemos tenido que desarrollar nuestras propias reglas y pautas, a veces confirmando las de investigaciones anteriores y otras no.

Las reglas que presentamos producirán vidriados estables en la mayoría de los casos, siempre y cuando se utilicen niveles razonables de colorantes y opacificantes (en realidad, esa es también la última regla, pero es tan importante que queremos mencionarlo aquí también). Cualquier esmalte se puede hacer inestable al sobrecargarlo con colorantes u opacificantes. Por ejemplo, todavía podemos ver vidriados que pueden contener 7-10% de carbonato de cobre, pero alrededor del 5% parece ser el límite superior. De hecho, hemos realizado gran parte de nuestro trabajo de prueba con adiciones al vidriado de 5% de carbonato de cobre y 5-6% de rutilo. Hemos encontrado que un vidriado que contiene estos aditivos y desprende menos de 6 mg/l de cobre en la prueba de lixiviación estándar, casi siempre podrá incluir niveles razonables de otros colorantes con lixiviación mínima.

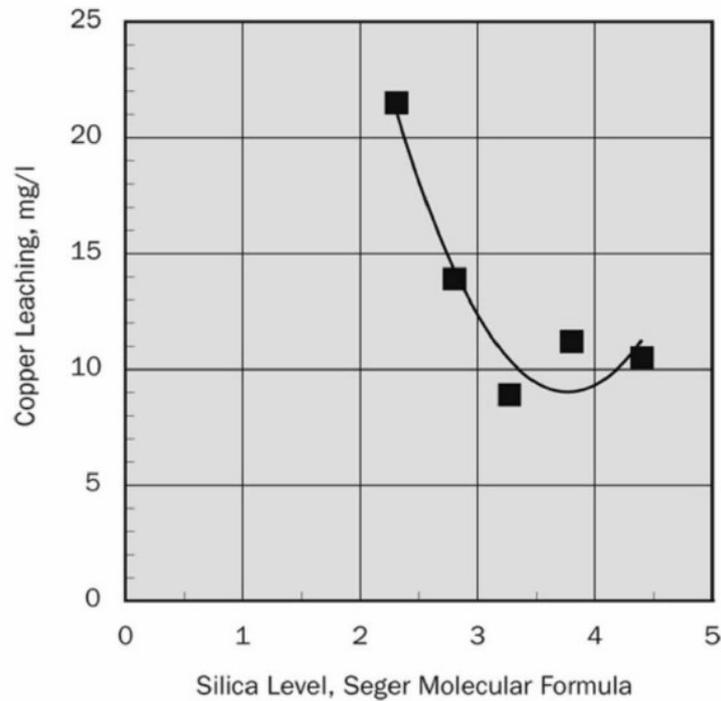
La otra cosa que debe mencionarse es que puede haber esmaltes estables fuera de las reglas que presentamos; sin embargo, creemos que las posibilidades de que esto ocurra son pequeñas. Hemos denominado como reglas a las cosas sobre las cuales tenemos conocimiento y datos sustanciales. Las pautas son un asunto diferente. Ciertamente hay buenos esmaltes fuera de las pautas contenidas en este libro. Una vez más, es una cuestión de probabilidades. Sus probabilidades de éxito serán mayores si se mantiene dentro de las pautas, pero es posible que no pueda alcanzar la calidad estética que desea. Si uno se mantuviera completamente dentro de las reglas y las pautas, el rango estético probablemente se limitaría a los esmaltes brillantes y semibrillantes. Al mantenernos dentro de las reglas, pero al margen de las pautas, podemos ampliar el rango de la estética para incluir semimattes e incluso mates.

REGLA 1: Debe haber suficiente sílice

La sílice es la columna vertebral del vidriado. Es el principal formador de vidrio. Sin suficiente sílice no se puede hacer un vidriado estable. Nunca se enfatiza esto lo suficiente. La figura 4-1 ilustra este punto con claridad.

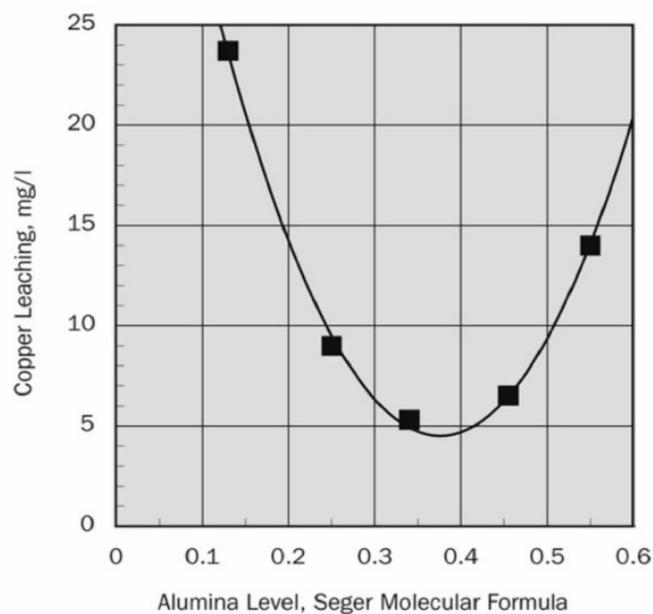
Los vidriados representados en este gráfico forman un conjunto cuidadosamente controlado en el que solo se cambió la cantidad de sílice. Todas las demás cantidades en la fórmula Seger se mantuvieron lo más constantes posible. Las recetas específicas se proporcionan en el Apéndice G. Todas las muestras se cocieron al cono 6. Si bien hay cierta dispersión en los resultados, está claro que la lixiviación de cobre es mayor en los niveles bajos de sílice, disminuye considerablemente al aumentar la sílice hasta un nivel de aproximadamente 3 tras el cual, si seguimos aumentando la

cantidad, la lixiviación empeora. El hecho de que el nivel de lixiviación pueda aumentar a niveles de sílice por encima de 4, como muestra la figura, es una cuestión de conjetura. Si aumenta, probablemente se deba a la Regla 3.



REGLA 2: Debe haber suficiente alúmina

En cerámica se creyó durante mucho tiempo que debe incluirse una cantidad mínima de alúmina; el caso es que la alúmina puede ser excesiva si el balance de fundentes más boro no da como resultado una fusión completa. De nuevo, en un experimento cuidadosamente controlado donde solo se varió el nivel de alúmina, se obtienen los resultados de la figura 4-2.



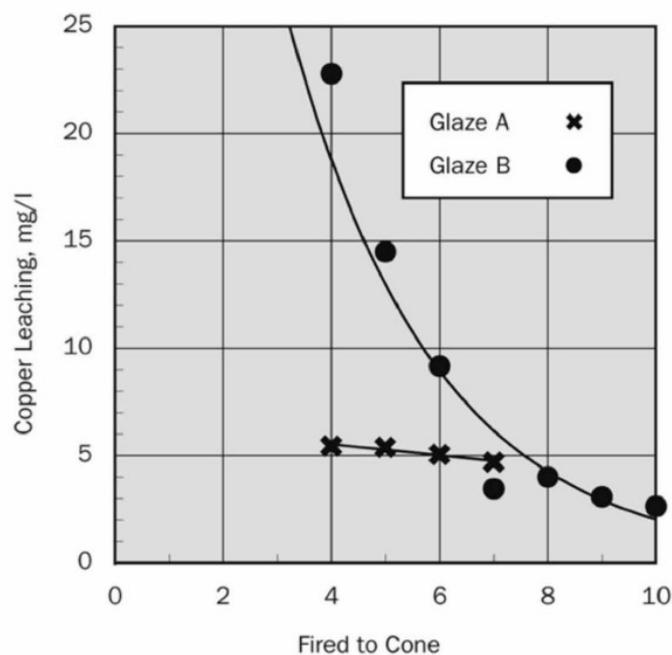
Claramente, en el rango entre 0.25 y 0.45 de alúmina, tenemos la proporción correcta para obtener una estabilidad óptima o una mínima lixiviación de cobre para este conjunto particular de fundentes y cantidades de boro y sílice. Se desconoce si esta relación es válida para todas las composiciones de vidriado o solo para las proporciones concretas de fundentes y sílice utilizadas en este ensayo; sin

embargo, creemos que está cerca de una relación ampliamente utilizable. Es muy probable que el aumento en la lixiviación en el nivel más alto de alúmina se deba a la violación de la Regla 3 en lugar de algo inherentemente malo sobre los niveles altos de alúmina, aunque hay otros mecanismos que se podrían proponer.

REGLA 3: Fusión completa del vidriado

Una forma alternativa de establecer esta regla podría ser que debe haber un equilibrio adecuado de fundentes y boro para asegurar una buena fusión con la cantidad de sílice y alúmina que se ha elegido utilizar. Esto puede parecer una regla obvia, que no hace falta decir, pero no está la cosa tan clara. Demasiados esmaltes mate o semimate, tal vez la mayoría, de los utilizados al cono 6 hoy en día son mates porque no se han fundido completamente durante la cocción. Hacer vidriados mate por fusión incompleta es totalmente insatisfactorio en términos de estabilidad.

Con vidriados brillantes, el examen visual es un indicador razonable sobre si este se ha fundido completamente. Sin embargo, con un esmalte semimate alto en calcio, por ejemplo, no se puede distinguir por observación visual. La figura 4-3 ayuda a dirimir este punto.



Al trazar los datos de lixiviación para dos esmaltes (recetas específicas en el Apéndice G) que se cocieron a varias temperaturas diferentes (conos) obtuvimos el gráfico superior. El esmalte representado por la curva inferior (esmalte A) era un esmalte brillante que parecía "maduro" (parecía que se había fundido) en el cono 4. Hubo muy poca diferencia en la apariencia de las muestras hasta el cono 7 inclusive. De hecho, los datos de lixiviación muestran que se fundió al cono 4, y no hay diferencias significativas entre el cono 4 y el 7.

Por otro lado, el esmalte representado por la curva superior (esmalte B) era un semimate alto en calcio. Como puede ver en la Figura 4-4, hubo una diferencia relativamente pequeña en apariencia a simple vista en el esmalte final del cono 4 al cono 7. Sobre el cono 7, el esmalte era ligeramente más brillante. Solo un examen microscópico cuidadoso realizado por un observador experto muestra diferencias, pero incluso entonces no fue posible detectar el punto donde se logró la fusión completa. Sin embargo, el rendimiento de lixiviación mejoró drásticamente hasta, aproximadamente, el cono 7 y luego se niveló a un buen nivel por encima del cono 7. Claramente, este esmalte no se derritió por completo hasta aproximadamente el cono 7. Cabe señalar, sin embargo, que en el cono 6 está suficientemente fundido como para contener la mayoría de los colorantes que no sean cobre.



Debido a que las diferencias visuales entre los esmaltes completamente fundidos e incompletamente fundidos son pequeñas, se debe tener especial cuidado para asegurarse de seguir esta regla. Esto es particularmente cierto con esmaltes semimates y mate. La mejor manera de confirmar que ha derretido completamente un esmalte es realizar una prueba de lixiviación para metales extraíbles como se describe en el Capítulo 3.

Otro punto es que si sigue las Reglas 1, 2 y 4 y aún no obtiene el rendimiento de lixiviación que esperaba, debe intentar cocer a una temperatura más alta y ver si mejora el rendimiento. Si lo hace, seguramente estaba infracociendo a la temperatura más baja.

REGLA 4: Uso moderado de colorantes y opacificantes

Como señalamos en un párrafo anterior, cualquier esmalte puede volverse inestable al sobrecargarlo con colorantes o/y opacificantes. ¿Cuál es, entonces, el rango aceptable de colorantes para colocar en un esmalte estable? Afortunadamente, los límites parecen ser lo suficientemente altos como para que casi todos los niveles de colorante "normales" sean aceptables. En la mayoría de los casos, los únicos niveles de colorante que harán que un esmalte se vuelva inestable son aquellos que producen los llamados efectos metálicos.

En general, un nivel de colorantes que sea soluble en el esmalte base no causará problemas de estabilidad si el esmalte base es estable. No tenemos niveles completamente precisos para recomendar; sin embargo, a partir de nuestras pruebas limitadas y de lo que se conoce en la literatura, los niveles mostrados en la siguiente tabla probablemente se puedan usar en un esmalte base estable.

<u>Colorant</u>	<u>Recommended Maximum level, % of the base glaze</u>
Copper Carbonate	4.0
Copper Oxide	2.0-2.5
Chromium Oxide	3.0
Cobalt Carbonate	3.0
Cobalt Oxide	2.0
Iron Oxide	10.0-15.0
Manganese Dioxide	4.0
Nickel Oxide	3.0

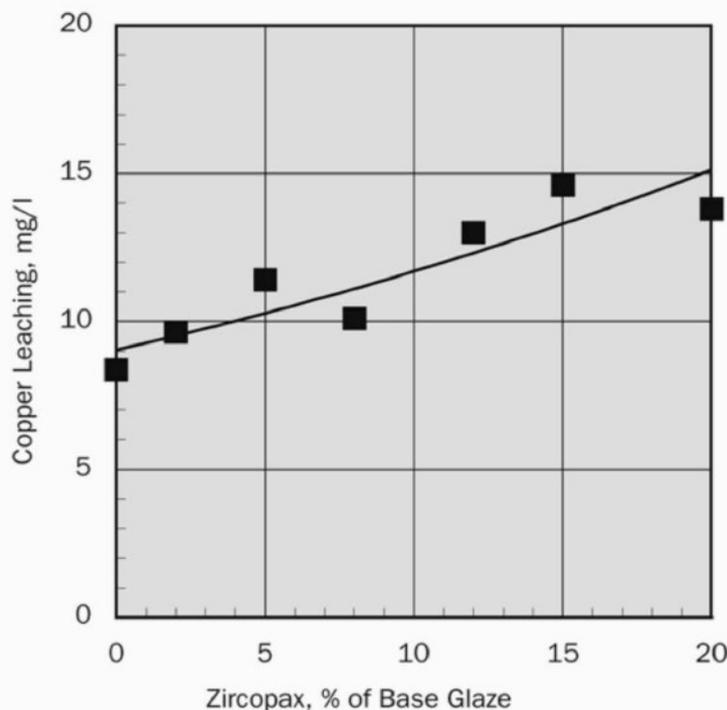
Debemos enfatizar que cuando usamos cualquiera de estos colorantes, excepto el óxido de hierro, siempre hacemos pruebas de lixiviación antes de usarlos en una superficie funcional, particularmente en una superficie que podría ser una superficie en contacto con alimentos. Nuestras opiniones sobre los niveles máximos de lixiviación se encuentran en el Capítulo 3.

También deberíamos señalar que las combinaciones de colorantes deben ser sometidas a pruebas de lixiviación. El hecho de que un esmalte base contenga, digamos, un 4% de carbonato de cobre y otra

variante de ese esmalte tendrá un 2% de carbonato de cobalto no significa que una tercera variante con un 4% de cobre y un 2% de cobalto sea estable.

Un punto que se comentó antes, pero vale la pena repetir, es que cualquier esmalte puede volverse inestable al sobrecargarlo con colorantes. Casi cualquier esmalte que tenga un aspecto metálico filtrará cantidades significativas de metales colorantes y no se puede recomendar para superficies funcionales. Palabras como "cubierta de metal" o "metálico" en el nombre del esmalte son una clara bandera de advertencia.

Los opacificantes son considerados aparte. Si bien, en su mayor parte, los colorantes son o deberían ser solubles en vidrio en el esmalte base, los opacificadores funcionan porque no son solubles en vidrio. Los datos que hemos desarrollado sobre el circón (silicato de circonio) se muestran en la figura siguiente. Como de costumbre, desarrollamos estos datos agregando 5% de carbonato de cobre a cada esmalte y probando la lixiviación de cobre.

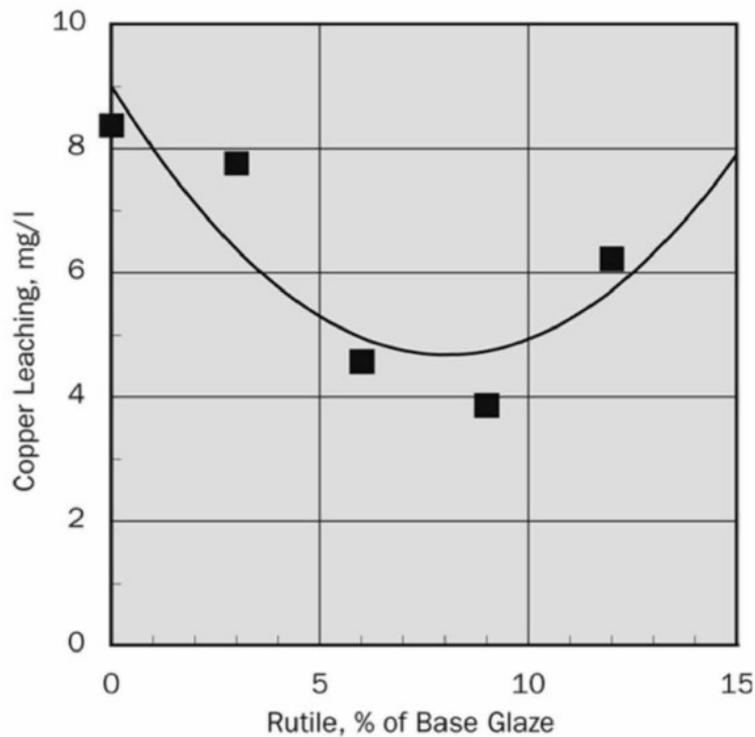


Como puede ver, el circón no ayuda a la estabilidad del esmalte, al menos en este caso. Este gráfico va en contra de la literatura publicada que indica que el circón ayuda a la estabilidad (Eppler y Eppler, página 261 y Taylor y Bull, página 170). Mientras escribimos esto, nuestro consejo debe ser usar solo suficiente circón para obtener la opacidad que necesita. Quizás datos adicionales en los próximos años arrojen más luz sobre esta situación.

El rutilo (dióxido de titanio impuro), por otro lado, parece ayudar a la estabilidad a niveles moderados. El gráfico de la página siguiente muestra esa relación en otro experimento cuidadosamente controlado donde solo se varió el nivel de rutilo.

Si bien estos datos están más dispersos de lo que quisiéramos, parece que hay un beneficio definitivo al agregar 4-10% de rutilo a un esmalte. Hemos visto un efecto similar en varios experimentos controlados con menos cuidado, donde probamos varios esmaltes que contenían 5% de carbonato de cobre y entre 0% y 6% de rutilo. En cada caso, el esmalte que contiene rutilo lixivió menos cobre que el esmalte sin rutilo. Dado que el rutilo a menudo da el efecto estético deseado, este es un resultado positivo.

Entonces esas son las cuatro reglas. Eso es todo lo que tenemos actualmente, pero nos reservamos el derecho de agregar más a medida que continuamos aprendiendo. Puede hacer esmaltes muy atractivos si cumple con las reglas y minimizará sus posibilidades de hacer esmaltes inestables. Verá una selección de esmaltes que hemos desarrollado utilizando estas reglas en el Capítulo 6.



RECOMENDACIONES PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DEL VIDRIADO

Presentaremos pautas en tres áreas: 1) los tipos de fundentes 2) el equilibrio de los fundentes y 3) el nivel de boro. Nuestros datos para respaldar estas pautas son bastante limitados y nos basamos en gran medida en referencias bibliográficas para fundamentar las declaraciones que hacemos. Los datos que tenemos nos llevan a creer que seguir las pautas aumentará sus probabilidades de hacer un vidriado estable. Sabemos con certeza que hay vidriados estables fuera de las pautas y, de hecho, hemos incluido algunos ejemplos en el Capítulo 6.

RECOMENDACIÓN n°1:

Favorezca los materiales alcalinotérreos u óxido de zinc sobre los álcalis al seleccionar fundentes. El sodio, el potasio y el litio (álcalis) generalmente dañarán la estabilidad del esmalte, mientras que el calcio, el magnesio y el estroncio (materiales alcalinotérreos) y el óxido de zinc generalmente ayudarán o al menos no reducirán la estabilidad. Si bien algunos álcalis se encuentran en casi todos los esmaltes, limitar su concentración total a aproximadamente el 25% de los fundentes totales (0.25 en la fórmula de la unidad) parece una precaución prudente. Esto generalmente no es difícil de hacer porque los niveles más altos normalmente resultan en tasas de expansión/contracción térmica que causarán agrietamiento en muchos cuerpos de arcilla.

RECOMENDACIÓN n°2:

Favorezca la combinación de fundentes frente a una fuerte dependencia de solo uno o dos. Quizás otra forma de establecer esta directriz es: mantenerse dentro de los "límites" para los fundentes. En el Apéndice I se dan ejemplos de fórmulas límite tradicionales. Esta guía parece ser menos importante que las otras y la hemos violado en las recetas que damos en el Capítulo 6. Por ejemplo, nuestros esmaltes semimates con alto contenido de calcio están definitivamente fuera de los límites tradicionales. Sin embargo, estos esmaltes han demostrado ser muy estables en numerosas pruebas de lixiviación.

RECOMENDACIÓN n°3:

Use suficiente boro para obtener una fusión completa con los fundentes, alúmina y sílice que ha

elegido usar. En otras palabras, use boro para asegurarse de seguir la Regla 3. Errar por el lado de tener demasiado boro no parece tener un efecto negativo significativo en la estabilidad del esmalte, aunque puede afectar drásticamente la estética del esmalte que está tratando de lograr.

A medida que crece nuestra propia experiencia al aplicar estas reglas y al usar o ignorar las pautas, aumenta nuestra confianza en que los enunciados que hemos hecho anteriormente para describir su importancia son precisos. Podemos resumir algo de lo que hemos dicho de la siguiente manera: si desea hacer un esmalte estable, siga siempre las 4 Reglas. Si desea hacer un esmalte brillante y estable, también siga las pautas. Si desea hacer un esmalte semimate o mate estable, salga de las pautas con precaución.

¿QUÉ DECIR SOBRE LAS FÓRMULAS LÍMITE?

Las "fórmulas límite" son conjuntos de números calculados por varios investigadores en el campo de la química del vidriado que pretenden establecer rangos para la variedad de óxidos en un esmalte (casi siempre expresados en términos de la fórmula unitaria de Seger) que resultarán en un esmalte equilibrado y estable. Siempre se imprimen con la precaución de que son solo pautas y no deben usarse de memoria. Se pueden encontrar en muchos libros, entre ellos Cooper y Royle (página 91), Zakin (páginas 126-127), Green (página 118) y McKee (páginas 35-37). Las fórmulas límite también están integradas en algunos de los programas de cálculo de vidriados. En el Apéndice I se incluye una lista de dos conjuntos de fórmulas límite que los autores creen que son las mejores.

Un comentario de John, que realizó la mayoría de las pruebas de estabilidad para este libro: "Sé cómo hacer un esmalte inestable dentro de los llamados 'límites'. No es demasiado difícil encontrar un conjunto de fundentes, alúmina y sílice dentro de los límites que no se derretirá por completo (violando así la Regla 3). Sin embargo, todavía no sé cómo hacer un esmalte inestable cuando he seguido las 4 reglas".

Es importante comprender cómo se desarrollaron estas fórmulas límite. Casi sin excepción, se obtuvieron tomando un grupo de recetas de vidriado conocidas, mediante observación visual o pruebas de propiedades específicas como la resistencia al rayado, para dar "buen vidrio" y analizarlas en términos de fórmula de unidad de Seger. Sin duda, luego se ajustaron para incluir el juicio y la experiencia de la persona que los desarrolla. En el momento en que se derivaron la mayoría de ellas, no había una manera fácil de analizar el rendimiento de lixiviación y cualquier evaluación de lixiviación, si se hizo, se realizó solo en esmaltes a base de plomo. Dicho esto, mantenerse dentro de las fórmulas límite producirá esmaltes estables la mayoría de las veces siempre que esos esmaltes no estén sobrecargados con colorantes u opacificantes. Puede haber vidriados estables fuera de los límites y también los esmaltes inestables se pueden hacer dentro de los límites. Además, las fórmulas límite son algo limitantes cuando se trata de opciones estéticas. Tienden a dar principalmente esmaltes brillantes o semibrillantes. Algunos de los autores que proponen límites para esmaltes mate o semimates se extienden claramente al ámbito de 1) esmaltes poco fundidos o 2) esmaltes bajos en sílice con los límites que proponen. En otras palabras, están violando las Reglas 1 o 3 y no tendrán esmaltes estables según el significado del término de este libro.

En general, creemos que las 4 "reglas" son más seguras para dar esmaltes estables y ciertamente darán lugar a una mayor variación estética. La desventaja de las "reglas" es que orientan sobre la elección de combinaciones de fundentes específicas; sin embargo, es por permitir la máxima flexibilidad en las combinaciones de fundentes por lo que se puede lograr una mayor variedad de estética.

RESUMEN

No es difícil hacer vidriados estables o duraderos. Seguir 4 reglas fáciles de recordar casi siempre dará como resultado esmaltes de alta calidad. Quizás lo que sea sorprendente para muchas personas es que usted puede hacer esmaltes estables y todavía tiene una amplia gama de opciones estéticas disponibles para usted. Por alguna razón, muchas personas han asumido que los esmaltes estables

son esmaltes aburridos. ¡Esto simplemente no es verdad! Podríamos especular que esta creencia se ha vuelto común porque las personas han definido "esmaltes estables" y "esmaltes dentro de los límites" como términos sinónimos. Pensando en términos de las cuatro reglas debería cambiar gradualmente este concepto erróneo.