

Introducción

Aunque la estructura física y la naturaleza química del vidrio parecen ser difíciles de explicar en términos científicos, su fabricación a pequeña escala presentó pocos problemas de descubrimiento o técnicas, en partes del mundo donde las materias primas particulares estaban fácilmente disponibles y existía una sociedad estable, con algunos logros tecnológicos alcanzados. Esta situación surgió primero en Egipto algún tiempo antes del 4000 a. C. y luego en Mesopotamia, Creta e India, aproximadamente mil años después.

En primera instancia, el vidrio se utilizó como material de recubrimiento para objetos tallados en esteatita o cristal de roca, pero gradualmente obtuvo independencia de un soporte base y, desde aproximadamente, 2500 a. C., abundaban las pequeñas cuentas y adornos de vidrio coloreado en imitación de piedras semipreciosas.

La aplicación de un recubrimiento de vidrio o esmalte sobre piedras talladas fue una técnica que nunca se pudo desarrollar mucho, pero bastante temprano el cuarzo sólido fue reemplazado por una pasta modelable que consistía en polvo de cuarzo con un aglutinante vegetal y mineral. Este material, conocido hoy como pasta egipcia o fayenza, dio más posibilidades para la producción rápida de objetos de todo tipo, y la fabricación todavía se practica para los turistas. Al mismo tiempo, se debieron realizar experimentos con una base de arcilla, pero los esmaltes "alcalinos" empleados en la fabricación de fayenza no eran adecuados para la arcilla y no parece que se haya logrado nada con esmaltes en cerámica hasta alrededor del año 2000 a. C., cuando los alfareros mesopotámicos introdujeron plomo en las recetas. Sin embargo, los hermosos esmaltes alcalinos se adaptaron a la arcilla en una fecha posterior mediante el uso de un engobe, con una composición similar al cuerpo de fayenza, intermedia entre la arcilla y el esmalte.

Entre 2000 a.C. y 1500 a.C., las tres industrias cerámicas: vidrio, pasta egipcia y cerámica vidriada, emprendieron caminos muy diferentes de desarrollo. La fayenza seguía siendo, principalmente, una industria egipcia que producía pequeños adornos coloridos y atractivos. La fabricación de recipientes huecos, botellas, etc. de vidrio comenzó repentinamente alrededor de 1600 o 1550 a.C., y durante varios cientos de años, hasta alrededor de 1100 a. C., artículos de vidrio de muchos tipos, colores y métodos decorativos se produjeron en Egipto y se exportaron a otras partes del Mediterráneo. Los espléndidos objetos encontrados en la tumba de Tutankamón, que murió a mediados del período (alrededor de 1350 a. C.), son los más conocidos.

Durante un período desde el 1100 a. C., la fabricación del vidrio, al igual que muchos otros oficios, parece haber cesado, pero el trabajo se inició otra vez alrededor de 750 a.C. y el desarrollo desde ese momento hasta los tiempos modernos es más o menos continuo. La técnica de soplar vidrio fue descubierta por artesanos fenicios a principios de la época romana, y los romanos difundieron los secretos por todo su Imperio. Bizancio siguió siendo un centro importante después del colapso de Roma, y continuó la producción de vidrio en el Rin y en otras partes del norte de Europa. Venecia era un otro lugar conocido por la industria del vidrio en el siglo XI d.C. En Stourbridge, el centro inglés, la producción comenzó en 1612. La primera fábrica descrita en los Estados Unidos parece haber sido una fábrica de vidrio establecida en Jamestown, Virginia, en 1608.

Se encontró una receta de vidriado¹ que contiene una pequeña cantidad de óxido de plomo, para ajustarse sobre un cuerpo cerámico, en una tablilla cuneiforme que data de 1700 a.C. en Tall'Umar en Seleucia, y se han descubierto talleres que producían productos de este tipo en Tarsus, en el Levante, que datan de la última época helenística. Los romanos, de nuevo, difundieron el conocimiento sobre estos

1 Cita tomada del Oxford History of Technology, vol. 1: 243 partes de vidrio, 40·1 de plomo, 58·1 de cobre, 3·1 de salpêtre y 5 de cal
Si calculamos la fórmula Seger, obtenemos los siguientes:
0·009 K₂O 0·028 Al₂O₃ 1·586 SiO₂
0·341 Na₂O
0·101 PbO...0·255 CaO...0·294 CuO

métodos a lo ancho de su Imperio, pero por alguna razón desconocida, la cerámica vidriada nunca se convirtió en algo común. Quizás el hecho de que un cuenco esmaltado tuviera que ser cocido dentro de otros dos cuencos, invertido de borde a borde para protegerlo de las llamas, junto con el inevitable porcentaje de pérdidas asociadas con productos vidriados, no despertó el sentido económico de los alfareros.

Desde Roma, la ciencia del esmalte de plomo en la cerámica se extendió a la China Han, donde la combinación de este con los materiales de porcelana ya conocidos dio como resultado productos de una notable riqueza y calidad durante varios cientos de años, siendo los productos de la dinastía T'ang particularmente famosos. Las recetas existentes sirvieron a los alfareros del Imperio Bizantino a lo largo de toda su duración, y desde allí se extendieron de vuelta a Europa, donde sobrevivieron sin mucha alteración hasta el siglo XVIII.

Los alfareros islámicos del siglo IX alteraron las recetas básicas de vidriados mediante la inclusión de una cantidad de óxido de estaño para hacerlas opacas a imitación de la porcelana cremosa y suave que se importaba de la China T'ang. El óxido de estaño se había usado ocasionalmente para fabricar vidrio opaco blanco desde los primeros tiempos, pero en un esmalte de plomo evitó que la decoración pintada se corriera durante la cocción, para que pudiera cocerse al mismo tiempo. Este descubrimiento condujo a las magníficas tradiciones de loza, como Delft, que existieron junto a los esmaltes de plomo transparentes marrones o verdes en Europa desde el siglo XII hasta el siglo XIX.

En Oriente, los esmaltes de plomo fueron reemplazados gradualmente por otros, basados en rocas, arcillas y cenizas, a medida que la temperatura de cocción aumentó más allá del punto en el que el plomo se vaporiza, aunque con frecuencia fueron reintroducidos por sus exquisitos rangos de color en épocas posteriores. Durante muchos siglos, los logros de la alta temperatura de Oriente fueron casi desconocidos en Europa, pero algunas piezas se filtraron desde el siglo XII en adelante, formando una imagen legendaria que barrió a Europa cuando el comercio entre los dos continentes realmente se desarrolló en el siglo XVII. La influencia ha sido fuerte desde entonces y ha dominado especialmente sobre los alfareros de estudio o la cerámica no industrial de este siglo.

En el siglo XVIII, la competencia del comercio oriental se hizo tan intensa que ninguna piedra (¡literalmente!) podía dejarse sin mover hasta que los alfareros europeos hubieran producido productos de blancura y dureza equivalentes. El único método europeo de alta temperatura, el esmalte salino, se extendió hasta el límite en un esfuerzo por competir, especialmente en Stoke-on-Trent, pero antes de que transcurriera un cuarto de siglo, el alquimista y alfarero alemán Johann Friedrich Bottger encontró la respuesta. A finales de siglo, los alfareros europeos recuperaron su ego y aumentaron su comercio más allá de sus mejores esperanzas con la evolución de las lozas blancas y la porcelana de huesos, que siguen siendo los productos básicos de cualquier industria cerámica en todo el mundo. El siglo XVIII fue de hecho un período notable en Europa y Josiah Wedgwood fue una figura clave en esta historia.

No hay necesidad de inventar historias dramáticas o pintorescas para explicar el descubrimiento del vidrio. Como la mayoría de los escolares parecen saber en estos días, la materia prima básica de su fabricación es arena, y si se observan unos pocos granos claros de esta sustancia a través de una lente, resulta obvio que fundirlos es todo lo que necesitamos. "La arena es común", se dirán, "por lo que nunca habrá escasez de vidrio". Luego sigue, inevitablemente, el ansioso "¿podríamos hacer algo ahora?" lo que pone a los padres en un brete porque, aunque es cierto que la arena es el ingrediente básico del vidrio, los problemas de fabricación a partir de este ingrediente son considerables. Para empezar, la temperatura requerida para derretir la arena (1710° C) es cientos de grados superior de la que se puede obtener en los mejores hornos de cerámica y mil grados más o menos por encima de cualquier cosa que se pueda obtener en circunstancias domésticas ordinarias. Además, el combustible que se consume al elevar tales temperaturas es prohibitivamente caro.

Sin embargo, si ciertos otros materiales, especialmente los álcalis, se mezclan con arena y los dos se trituran finamente para que los polvos hagan un contacto muy cercano, el punto de fusión de la arena se

puede reducir fácilmente a menos de la mitad o incluso a un tercio. Dado que estos otros materiales -o fundentes, como los llamamos en la cerámica- también son bastante comunes y fueron utilizados por los antiguos para lavar telas, embalsamar, etc., no es difícil suponer que los accidentes que involucran incendios podrían producir nódulos vidriosos atractivos, como cuentas, en una variedad de circunstancias. Dado que el vidrio se colorea fácilmente mediante pequeñas trazas de compuestos metálicos comunes, que también se usaban con frecuencia entre los antiguos como pigmentos o cosméticos, es muy probable que las primeras piezas de vidrio resultantes de accidentes fueran de colores hermosos.

Se han producido muchos inventos a partir de la observación de accidentes, pero lleva tiempo y paciencia reproducir las circunstancias y aprender a controlarlas para que los productos se puedan hacer a voluntad. Sin embargo, hemos visto que la fabricación de vidrio comenzó con cuentas y pasaron un par de miles de años antes de que se obtuviera el control suficiente para poder producir recipientes de vidrio huecos en grandes cantidades.

No es necesario saber que la arcilla y la arena comparten cierto parecido químico antes de descubrir que la arcilla también se puede usar para hacer vidrios o esmaltes. Las arcillas de un tipo u otro son quizás incluso más comunes que los depósitos de arena, especialmente tierra adentro, y las mezclas de arcilla con los fundentes comunes mencionados anteriormente también producen ciertos tipos de vidriados. En algún momento, alguien seguramente debió decorar objetos de arcilla con los pigmentos más brillantes disponibles que hubiese, como el mineral minio, de color rojo brillante. Un buen fuego entre los objetos de arcilla pintados con este mineral producirá una superficie vidriada.

Los experimentos de esta índole son un antídoto útil, con estudiantes de todas las edades, para los procedimientos que matan la curiosidad, como los ingredientes preenvasados y los hornos eléctricos controlados por asistentes técnicos. Un bloque de jabón de cocina frotado sobre una superficie de arcilla gruesa produce una superficie esmaltada rugosa debido al álcali y al bórax que contiene. El jabón en polvo en un tazón proporcionará una atractiva capa de vidrio por la misma razón. Algunos de los crayones de cera que usan los niños resisten el fuego y pueden usarse para decorar; también lo hace un poco de polvo de otras pinturas. La vieja pintura de imprimación con plomo rojo (y la pintura al óleo blanca en escamas, que es carbonato de plomo) produce un esmalte, y las mezclas de bórax doméstico con arcilla en polvo en varias proporciones se pueden ajustar para proporcionar excelentes superficies vidriadas. Tales esmaltes también pueden ser opacificados por el titanio de la pintura blanca.

Algunos de los experimentos primitivos anteriores dan mejores resultados cuanto más alta sea la temperatura utilizada (por ejemplo, el de los jabones), y si es posible la cocción de alta temperatura, una amplia gama de materiales naturales, como cenizas, arcillas, pizarras y rocas (granitos y la mayoría de las rocas ígneas) producirán vidriados de primera clase, a veces sin ninguna adición. No hay nada extraordinario en los esmaltes de la dinastía Sung, excepto el control y el arte con el que se utilizaron.

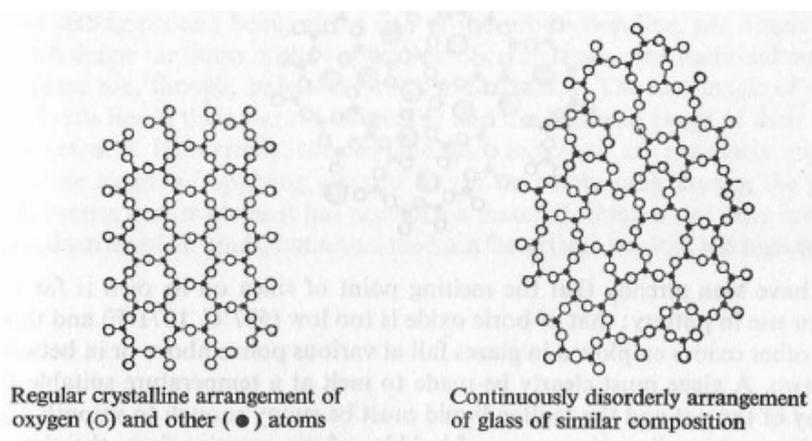
Durante el último medio siglo, la naturaleza física del vidrio se ha explicado como la ruptura de la disposición geométrica ordenada de los átomos, que es la base de las sustancias cristalinas. A este respecto, el vidrio puede considerarse como un líquido que se ha enfriado y compactado como sólido. El patrón geométrico de los átomos en todas las sustancias se ve alterado por la fusión, pero, en materiales distintos al vidrio, la realineación en el patrón regular antiguo (o nuevo) comienza con el enfriamiento y se completa antes de la solidificación. La reordenación puede ocurrir en sustancias vítreas en circunstancias donde el enfriamiento se prolonga en el tiempo, pero también, es posible que una masa de material de roca fundida adquiera una cara vítrea (obsidiana) donde se expone al aire frío tan pronto como se inyecta en la corteza de la tierra. El resto de la masa, al estar aislada del aire por su profundidad o por una capa de otro material de la corteza, se enfría más lentamente, formando cristales, de manera gradual según la velocidad. Los cristales más grandes, que, en casos extremos, pueden pesar toneladas, se encuentran en el interior, donde el enfriamiento es más lento.

El término sobre-enfriamiento se usa para denotar la ocurrencia de la solidificación antes de la reordenación y la palabra 'vidrio' es aplicada por químicos o físicos para describir los productos del sobre enfriamiento, que, en algunos casos, pueden tener poca semejanza con el material de las ventanas paneles o botellas. La resistencia y la transparencia del vidrio se deben al hecho de que su estructura es "homogéneamente desordenada" y no se interrumpe a intervalos regulares por los bordes y uniones del cristal.

Estas sugerencias fueron presentadas primero por W.H. Zachariasen en un documento, 'The Atomic Arrangement in Glass', publicado en el Journal of the American Chemical Society (54, p.3841), que contenía los dos diagramas conocidos que se reproducen a continuación (1) y, posteriormente, recibió pruebas razonables por el trabajo de rayos X de B.E. Warren. Zachariasen describió las condiciones precisas necesarias para la formación de vidrio: solo ocurre cuando un pequeño número de átomos de oxígeno están unidos a átomos de otros elementos de tal manera que cada átomo de gas está en contacto con no más de dos no gaseosos, formando cuerpos tridimensionales (poliedros) unidas entre sí por los vértices más que por las caras o aristas. Se deben compartir al menos tres de los vértices del poliedro.

Estas condiciones limitan el número de sustancias capaces de formar vidrio a solo unos pocos óxidos y, aunque se han presentado otras ideas sobre el tema desde que apareció el artículo de Zachariasen en 1932, ninguna ha ganado aún más aceptación o desacreditado su teoría.

1.- Disposición de los átomos en una sustancia cristalina y en un vidrio.



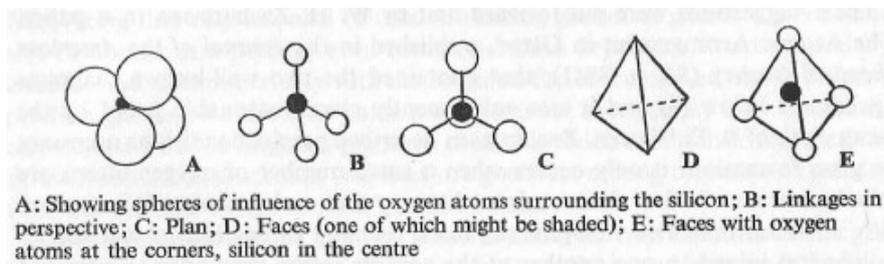
Los formadores de vidrio comunes propuestos por Zachariasen son sílice (SiO_2), óxido bórico (B_2O_3), germanio (GeO_2), pentóxido de fósforo (P_2O_5) y pentóxido de arsénico (As_2O_5), pero de estos solo la sílice puede describirse como realmente común ya que se encuentra en cantidades abundantes en toda la superficie de la Tierra y forma la base de todos los productos de vidrio ordinarios de laboratorio, industriales y domésticos, así como los esmaltes de cerámica. El óxido bórico se usa junto con la sílice, pero los otros tres formadores de vidrio tienen solo un rango limitado de aplicaciones, altamente especializadas. La unidad subyacente de los cristales de sílice es el tetraedro simple, que se muestra a continuación en (2, página siguiente) varias representaciones gráficas, en las que un átomo de silicio está rodeado por cuatro de oxígeno. Cuando estos se unen a otros tetraedros por las esquinas, la proporción de silicio a oxígeno se reduce a 1:2 (SiO_2).

Hay espacio en la disposición de los tetraedros de sílice del vidrio para átomos de otros elementos, que tienen el efecto de reducir su punto de fusión (modificadores de red) o controlar su comportamiento de otras maneras (estabilizadores) como ilustra Zachariansen en el diagrama 3 de la página siguiente.

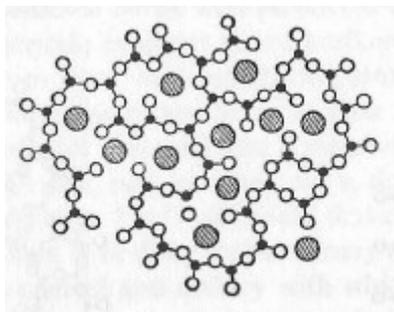
Ya hemos visto que el punto de fusión de la sílice por sí sola es demasiado alto para su uso en cerámica. El del óxido bórico es demasiado bajo (577°C), y los de los otros óxidos empleados en los vidriados caen en varios puntos por encima o entre esos dos. Se debe hacer que el esmalte se funda a una temperatura adecuada para la arcilla del cacharro sobre el que se aplica, y el líquido fundido debe estar

lo suficientemente fluido para alisar las imperfecciones y permitir el escape de burbujas de gas que brotan de la arcilla o de la descomposición de algunos de los ingredientes del esmalte. Sin embargo, no debe estarlo tanto que se caiga fuera de las paredes verticales, ni su expansión y posterior contracción al enfriarse deben ser muy diferentes de las de la arcilla. Estas limitaciones pueden cumplirse mediante mezclas adecuadas de los diversos metales u otros óxidos empleados en la fabricación de esmaltes y el objetivo principal de los capítulos que siguen es describir cómo se pueden alcanzar mezclas razonables para conjuntos de requisitos o circunstancias dados.

2.- Representación gráfica de los tetraedros de silicio-oxígeno



3.- Fundentes en una red vítrea



Los problemas de la fabricación de vidrio son ligeramente diferentes. El vidrio se funde en una olla grande y se le da forma durante el enfriamiento. Por lo tanto, ya no se trata de que una masa fundida de vidrio tenga que ser lo suficientemente viscosa como para permanecer en una superficie vertical, ni su punto de fusión y contracción deben coincidir con una base de arcilla. En estos aspectos, una receta de vidrio primitiva puede ser más simple que un vidriado cerámico, pero en la práctica, especialmente en circunstancias contemporáneas donde los requisitos de los diferentes vidrios son muy precisos, hay poca diferencia en cuanto a la complejidad.

La viscosidad de la masa fundida necesaria para mantener un esmalte en una superficie vertical se obtiene básicamente de la adición del óxido de aluminio, estabilizador para la sílice y los fundentes que constituyen la parte principal de la receta. Como las arcillas son principalmente compuestos de óxido de aluminio (alúmina) y sílice, y la arena es sílice por sí sola, es posible sugerir, como una amplia generalización, que la principal diferencia entre las recetas del vidrio y los vidriados cerámicos radica en el hecho de que las primeras se basan en la arena, mientras que estos últimos se basan en la arcilla. Los feldspatos son otros minerales que contienen alúmina y sílice, por lo que los esmaltes también pueden basarse en ellos o en cualquier roca de la que formen una parte importante.

Debido a que las arcillas y los materiales de vidrio o vidriados están compuestos de óxidos, los artículos cerámicos no pueden oxidarse ni quemarse y, como la mayoría de los óxidos se funden a temperaturas más altas que los elementos de los que se derivan, los productos cerámicos se pueden producir con una resistencia al calor excepcional. También son sustancialmente menos propensos al ataque de ácidos que los metales o los plásticos por razones químicas similares, y sus materias primas están disponibles en la

Tierra en enormes cantidades. Sin embargo, su fragilidad es una desventaja que define los límites de aplicación de los vidriados cerámicos como materiales de construcción.

Sin embargo, estas son solo consideraciones técnicas. La verdadera magia de los materiales cerámicos radica en su calidez y la inmensa gama de sus colores y texturas. Históricamente, las industrias de la arcilla y el vidrio son extremadamente importantes y los medios para aplicar el vidrio a la arcilla seguramente deben figurar entre los mayores descubrimientos jamás realizados, ya que ha proporcionado un material que no solo es invaluable en industrias de todo tipo, sino también un medio para crear obras de arte de primer orden.