

LA CIENCIA DEL LUSTRE: PREGUNTAS RESPONDIDAS POR FRANK HAMER

Hasta ahora, solo se han mencionado de manera incidental los principios físicos y químicos que subyacen a los procesos de lustre.

La omisión es deliberada porque el lustre puede ser creado, y de hecho, generalmente ha sido creado, por personas con poco o ningún conocimiento de sus aspectos científicos. Ninguna cantidad de ciencia ayuda a un alfarero a distinguir entre un esmalte que es demasiado grueso y uno que es demasiado delgado, o entre un pigmento graso y uno magro, aunque un científico puede explicar por qué sus efectos son diferentes. La base científica es compleja y una explicación completa requeriría un libro especializado en sí mismo.

Sin embargo, cualquiera que intente crear lustre, y muchos de los que disfrutan de la obra terminada, se harán preguntas sobre su base física. La siguiente serie de preguntas y respuestas es una incursión informal en este ámbito y brinda una idea de su alcance. Las preguntas han surgido durante el trabajo práctico. Al responderlas, Frank Hamer combina su conocimiento como alfarero en ejercicio y como conferenciante en ciencia cerámica, y se basa en su propia investigación original sobre la base física del color.

Las respuestas no pretenden ser exhaustivas; describen de la manera más simple posible los principios físicos involucrados en los procesos del alfarero en acción. Explican algunos de los efectos que se notan con frecuencia y también sugieren ciertas nuevas líneas de investigación técnica.

CUESTIONES FUNDAMENTALES

Pregunta 1. ¿Qué es el color?

El color es la sensación que experimentamos cuando la luz de una longitud de onda particular entra en los ojos. Tres conjuntos de receptores, denominados “conos”, dentro de los ojos son sensibles a la presencia y ausencia de las longitudes de onda de luz roja, verde y azul, que corresponden a ondas de luz larga, media y corta. Para nuestros propósitos, podemos aceptar la teoría simplificada de tres colores primarios distintos: rojo, verde y azul, que componen la luz blanca, y tres tipos de conos sensibles selectivamente a ellos.

La luz es una radiación electromagnética cuya energía estimula el sistema nervioso. Vemos un objeto cuando la luz se refleja en su superficie. Pero algunas sustancias no reflejan la luz, o la reflejan sólo un poco, por lo que son difíciles de ver y se denominan sustancias transparentes, por ejemplo, el agua o un vidriado transparente.

La luz blanca, por ejemplo la luz solar, cuando incide sobre una sustancia *opaca*, bien se refleja totalmente, lo que hace que la sustancia parezca blanca, o bien se absorbe parcialmente, lo que hace que la sustancia parezca de color.

Pregunta 2. ¿Por qué algunos materiales cerámicos producen color en los vidriados y otros no?

Los átomos de la mayoría de los elementos presentes en los vidriados no reflejan la energía luminosa ni la absorben. Para nuestros fines son transparentes. Sin embargo, algunos átomos reflejan totalmente la luz y, por tanto, parecen blancos. Además, si estos átomos se agrupan para presentar una superficie lisa, ésta parecerá brillante. El metal puro plata es un ejemplo de este tipo de átomo.

Los átomos de algunos elementos absorben selectivamente parte de la energía luminosa. Por ejemplo, el metal puro cobre absorbe la energía de las longitudes de onda que componen la luz verde y azul. Por lo tanto, la luz reflejada por el cobre es deficiente en verde y azul y aparece roja.

Los átomos de cobre utilizan la energía que absorben para elevar sus electrones a niveles de energía más altos dentro de la nube de electrones que rodea el núcleo del átomo. El cobre es un elemento especialmente interesante porque puede producir varios colores, además del rojo del metal puro.

No toda la luz verde es absorbida por el átomo de cobre. Una parte la atraviesa, de modo que, cuando se utiliza una capa muy fina de cobre como lustre, puede aparecer un color verde mezclado con el rojo. Esta mezcla se percibe a veces como dos colores separados y a veces como una modificación del color rojo hacia el naranja y el amarillo. En realidad, el verde se refleja en la capa de vidriado que hay debajo del reflejo metálico. La luz blanca compuesta de longitudes de onda rojas, verdes y azules ha sido tratada selectivamente por el cobre. La luz roja se ha reflejado y vemos el reflejo metálico del cobre. La luz azul ha sido absorbida junto con parte de la verde. La luz verde restante ha atravesado la capa de reflejo metálico para volver a reflejarse en la superficie del vidriado.

Cuando el cobre se combina con otros elementos, se desarrolla un nuevo patrón en el campo de electrones del átomo. Por tanto, el átomo absorbe un nivel de energía diferente (una longitud de onda de color diferente) y aparece un nuevo color. Por ejemplo, cuando se combina con una cantidad limitada de oxígeno, el color es marrón rojizo. Es el color del polvo de óxido de cobre y el que se observa en los vidriados de cobre parcialmente reducidos. Con más oxígeno, el color es negro, pero este mismo óxido de cobre negro (óxido cúprico) aparece verde cuando está muy diluido por el dióxido de silicio introducido en su red. Entonces, el átomo de cobre absorbe la luz roja y azul, pero deja escapar la verde. El cobre sigue siendo químicamente la misma sustancia, pero se ha alterado físicamente en la forma de su nube de electrones por la atracción de los electrones de los átomos adyacentes. La luz verde atraviesa el vidriado para reflejarse en el cuerpo que hay debajo. Se trata de una luz verde transmitida similar a la del fino lustre de cobre pero, por supuesto, en este caso no hay luz roja reflejada por el átomo de cobre.

El color verde cobrizo de los vidriados se modifica aún más con la presencia de fundentes alcalinos fuertes, como el sodio. El átomo de sodio modifica las nubes de electrones de los átomos de oxígeno adyacentes, que a su vez modifican la nube de electrones del átomo de cobre. El resultado es que el átomo de cobre absorbe sólo la luz roja y vemos un verde azulado. La presencia de plomo tiene el efecto contrario, haciendo que el átomo de cobre absorba el azul pero menos el rojo. La luz roja y verde juntas forman el amarillo y una pequeña cantidad de rojo mezclada con el verde da el color verde manzana de los vidriados de cobre-plomo en oxidación.

NATURALEZA Y DESARROLLO DE LUSTRES POR PIGMENTO EN REDUCCIÓN

Pregunta 3. ¿Cuál es la naturaleza de una película de lustre?

Lo ideal es que la película de lustre sea de metal puro, compuesta por átomos de ese metal unidos entre sí como una lámina sólida de entre 500 y 50.000 átomos de grosor.

En la práctica, la película metálica no será de metal puro, sino que contendrá una serie de otros elementos porque la capa se depositó originalmente a partir de un cierto compuesto y no es posible mediante el proceso de reducción cerámica, eliminar completamente el oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, carbono y azufre.

El color que se ve en los lustres metálicos de la plata y el cobre es luz reflejada cuando el espesor de la película metálica es suficiente para actuar como un espejo. Cuando el espesor es inferior a 3.000 átomos, la película es menos opaca y se producen efectos iridiscentes.

Pregunta 4. ¿Qué causa el efecto de iridiscencia?

La iridiscencia es la propiedad de las películas finas transparentes de parecer coloreadas aunque el material en sí no tenga color, por ejemplo, el aceite sobre el agua, una pompa de jabón y las alas de algunos insectos. La iridiscencia se produce cuando la mitad de la luz que incide sobre la película fina se refleja en la superficie superior y la otra mitad atraviesa el material para reflejarse en la superficie inferior de la película.

Las dos mitades de la luz se mezclan para ser vistas por el ojo. Sin embargo, como la luz viaja en ondas, puede ocurrir que la cresta de una onda al salir del material coincida con la depresión de otra onda que se refleja en la superficie superior. Se dice que estas ondas están desfasadas. En este caso,

sus energías se anulan mutuamente y dejan de ser visibles. Para que esto ocurra, la energía de las ondas debe coincidir exactamente y esto significa que las longitudes de onda deben ser idénticas. Las ondas rojas anulan a las rojas, las azules a las azules, etc.

La pérdida de ondas rojas de la luz blanca hace que veamos un color verde pavo real. Y como la energía no puede perderse por completo, la energía de las ondas rojas invisibles se transfiere al color verde pavo real, que gana en intensidad luminosa. Otras ondas que no están completamente en oposición, sino desfasadas entre sí, sólo se perciben débilmente. Las que coinciden en fase se perciben como colores extrafuertes.

Esta interferencia destructiva y constructiva, tal como se denomina, se produce constantemente cuando la luz se refleja desde una superficie superior y otra inferior paralelas, pero rara vez consigue un efecto perceptible porque hay muchas otras ondas de luz de casi el mismo color que están sumando sus energías. Sólo cuando la película es tan fina que todas las ondas de uno o varios colores se anulan o se debilitan, vemos los colores específicos que quedan. Estos colores no deben nada a la pigmentación ni a los átomos colorantes.

Pregunta 5. Más específicamente, ¿qué factores están involucrados?

En la iridiscencia intervienen cuatro factores: i. el grosor del lustre; ii. el equilibrio de la luz reflejada por las dos superficies; iii. la dirección de la luz incidente; iv. el tipo de luz.

i. Con un espesor de película de 0,1 micras, las ondas de luz azul reflejadas desde la superficie superior e inferior se encuentran en fase y se ven como un color fuerte, pero las ondas verdes y rojas no se ven. Las películas progresivamente más gruesas permiten ver también el verde y el rojo. Sin embargo, con un grosor de 0,2 micras, los dos conjuntos de ondas de luz azul se desfasan y el color se pierde, para volver a desfasarse con un grosor de 0,3 micras y así sucesivamente. Por tanto, el grosor de la película es el responsable del color que se ve.

Las películas muy finas producen colores positivos, pero cuanto mayor es el grosor de la película, más se aproxima el color visto a la luz blanca. Por supuesto, la luz blanca se compone de cientos de longitudes de onda diferentes, y no sólo de las tres (rojo, verde y azul) que hemos descrito por comodidad. Con películas de más de 2 micras de grosor, los colores que se ven y los que no se ven se alternan en todo el espectro, de modo que vemos una gama completa que produce luz blanca.

Las películas más finas dan los colores más potentes porque los colores que se ven se agrupan y los que no se ven también se agrupan. Por ejemplo, si no se ve la mitad violeta, azul y verde del espectro, vemos las ondas de luz amarilla, naranja y roja juntas como un naranja fuerte.

Obviamente, la película debe tener un grosor uniforme para conseguir zonas del mismo color. Afortunadamente, el proceso utilizado para depositar la película lo garantiza.

ii. Todo lo anterior supone que la luz reflejada por la superficie superior es de igual amplitud que la reflejada por la superficie inferior. Para crear iridiscencia, la película debe presentar esta propiedad de reflectividad y transparencia a medias. Las películas finas de plata y, en menor medida, de cobre lo consiguen, pero no todos los metales lustre lo hacen.

iii. Los efectos iridiscentes se aprecian mejor cuando están iluminados por una fuente de luz multidireccional o extendida, como el cielo o un gran ventanal. La luz direccional, como la luz artificial, carece de los rayos convergentes de luz disponibles de la fuente extendida, de modo que sólo es posible un parche de iridiscencia en el punto de luz reflejado.

Esto contrasta con los lustres metálicos, que a menudo resultan intrigantes con la luz direccional donde se aprecian sus variaciones metálicas y de color.

La iridiscencia vista desde ángulos muy oblicuos puede mostrar colores diferentes de los vistos desde ángulos más habituales. Esto se debe a que las trayectorias de la luz a través de la película son de longitudes diferentes. Sin embargo, esta variación de color suele verse frustrada por la reflexión total en la superficie superior.

iv. Hay más posibilidades de ver irisaciones con luz natural que con luz artificial porque la luz natural contiene toda la gama de longitudes de onda posibles, mientras que las luces artificiales siempre están limitadas.

Si consideramos ahora la plata y el cobre, observamos que cuando un lustre de plata es muy fino o es el estrato superior de una capa estratificada de lustre, es tan fino que se vuelve transparente. Así, deja pasar la mitad de la luz incidente y refleja la otra mitad en su superficie brillante. Afortunadamente, este espesor coincide con el que crea la iridiscencia, por lo que los lustres de plata en capa fina suelen ser iridiscentes.

En cambio, un lustre de cobre absorbe selectivamente una parte de la energía luminosa y, por tanto, el grosor al que se produce la iridiscencia es más crítico. La luz incidente debe ser intensa para que la iridiscencia se aprecie plenamente y la gama de colores tiende a ser limitada.

Pregunta 6. ¿Es la película de lustre una estructura en capas? Es decir, ¿se combina alguna parte con el vidriado?

La película de lustre debe ser una estructura bicapa de lustre predominantemente metálico con una capa de vidriado y lustre (glaseado/lustre) por debajo. La capa de vidriado/lustre es una integración de los átomos exteriores de la red de vidriado con los átomos de la capa de lustre propiamente dicha, produciendo una capa de unos 10 ó 20 átomos de espesor.

La plata y el cobre sobre esmaltes blandos crean automáticamente fuertes capas de vidriado/lustre totalmente capaces de unir la capa de lustre flexible al vidriado. Esto se observa cuando la limpieza erosiona progresivamente el reflejo metálico. La capa de vidriado/lustre es más fuerte que el propio reflejo metálico. Sin embargo, en los vidriados duros, como los de gres, una fijación insuficiente impide la formación de la capa de reflejo metálico propiamente dicha. Las capas gruesas depositadas por el método del resinado pueden incluso desprenderse en una sola pieza.

Al hablar de la estructura en capas, cabe mencionar que la capa de lustre propiamente dicha probablemente esté estratificada en cierta medida por la inclusión de impurezas. Lo mismo ocurre con los lustres resinados. A menudo, una fina capa exterior proporciona iridiscencia sobre el lustre metálico y esta capa iridiscente puede contener más óxido metálico que metal puro.

Pregunta 7. Aproximadamente, ¿cuál es el grosor de las capas?

Los 10 ó 20 átomos de la capa de vidriado/lustre se sitúan en torno a los 35 Angstroms, un grosor que habría que multiplicar por 30.000 para alcanzar el grosor de un cabello humano. La capa iridiscente superior podría tener un grosor aproximado de una décima parte de un cabello humano (una centésima parte de un milímetro o 10 micras). La capa iridiscente exterior tiene entre 0,1 y 0,5 micras (de 1.000 a 15.000 Angstroms).

Pregunta 8. ¿Cómo está estructurada la capa lustre/vidriado y cómo se desarrolla?

La superficie del vidriado está compuesta por átomos de oxígeno que son los extremos de una red aleatoria de moléculas. Teóricamente, toda la red tridimensional del vidriado está equilibrada, es decir, cada átomo está unido a otros átomos en número suficiente para alcanzar la neutralidad eléctrica. Sin embargo, los átomos de oxígeno del exterior no pueden alcanzar este estado y se dice que tienen valencias insatisfechas. Aún poseen la capacidad de formar enlaces con otros átomos de carga eléctrica opuesta y, de hecho, atraerán a dichos átomos para alcanzar un estado eléctricamente neutro.

Los átomos que quedan disponibles durante la cocción de lustre son los de plata y cobre, que son atraídos por los átomos de oxígeno y forman un fuerte enlace. El enlace con el oxígeno es preferido por el átomo de metal al enlace con el metal similar, aunque los átomos de metales similares están disponibles en cantidades abrumadoras. Así comienza el desarrollo de la capa de vidriado/lustre.

A continuación, algunos de los átomos de plata y cobre entran en la red del vidriado y forman enlaces dentro de la propia red, provocando una reorganización de los enlaces allí existentes. Esto

es posible porque la red se debilita por efecto de la energía térmica y, por tanto, puede reorganizar sus enlaces.

Algunos de los enlaces de la red de vidriado son más débiles que otros y se rompen bajo el doble efecto del calor y la reducción. En algunos vidriados, hasta un 10% de los átomos de oxígeno cercanos a la superficie pueden ser robados por el monóxido de carbono de la reducción. Inevitablemente, esto provoca un colapso parcial del vidriado, que se ablanda pero no llega a fundirse. Esto permite una nueva reorganización de los átomos. Algunos átomos metálicos, como el plomo, el estaño y el zinc, y algunos óxidos básicos, como la sosa y la potasa, en forma de moléculas discretas, pueden desprenderse por completo para ser sustituidos por el metal lustre. El resultado es una capa compuesta por el vidriado original, el metal brillante y los átomos y moléculas desprendidos hasta una profundidad de unos 20 átomos.

La capa de vidriado/lustre se reorganiza para alcanzar la neutralidad eléctrica, pero inevitablemente tiene valencias insatisfechas en su superficie. Éstas son casi totalmente las de la plata y el cobre, que se satisfarán mediante enlaces débiles de metal con metal a medida que se vaya formando la capa de lustre propiamente dicha.

El monóxido de carbono utilizado para la reducción impide que la capa de lustre absorba oxígeno en su estructura. El monóxido de carbono es extremadamente ávido y roba todos los átomos de oxígeno que el metal lustre podría obtener de otro modo. Sin embargo, el 90% de los átomos de oxígeno del vidriado no se ven afectados por el monóxido de carbono. Éstos forman parte de moléculas como la sílice, la alúmina, la sosa, la potasa y la cal con enlaces fuertes que el monóxido de carbono no puede romper. Así pues, el vidriado sigue estando compuesto predominantemente por óxidos y el lustre es, teóricamente, de metal puro.

Pregunta 9. ¿Por qué algunos vidriados favorecen el lustre más que otros?

Para crear un lustre satisfactorio, primero debe haber una capa adecuada de vidriado/lustre. Todos los vidriados disponen de algún tipo de anclaje para el lustre porque todos tienen átomos de oxígeno de valencia insatisfecha en sus superficies. Sin embargo, como hemos visto, la unión con estos átomos es sólo el comienzo de la capa de vidriado/lustre. El establecimiento de una capa más profunda es importante y no todos los vidriados son capaces de cooperar para conseguirlo.

Los vidriados adecuados son aquellos que se excitan lo suficiente a la temperatura de desarrollo del lustre como para aflojar sus redes y permitir la entrada de átomos metálicos. Las oscilaciones del enlace que permite esta reorganización de átomos y moléculas también crea impulsos de mayor atracción magnética por parte de cualquier átomo de valencia insatisfecha. Por ello, algunos vidriados aceptan mejor los lustres que otros.

Las moléculas que intervienen en esta actividad de desprendimiento son los óxidos fundentes: sosa, potasa, litio, estroncio, óxido de plomo y, en menor medida, óxido bórico. La presencia de óxido de estaño y de dióxido de titanio también contribuye a la formación de enlaces adecuados para el metal de lustre. Los vidriados que favorecen más que otros el lustre contienen un mayor porcentaje de estos fundentes y enlaces.

Los vidriados a alta temperatura no favorecen la formación de lustre. La pequeña cantidad de lustre que se forma está débilmente anclada a los átomos de oxígeno exteriores. Después de la cocción, se elimina fácilmente con el pigmento ocre, dejando el principio de la capa de vidriado/lustre como una mancha de color.

Pregunta 10. ¿Qué ocurre cuando se reducen los pigmentos de lustre?

La reducción funciona en combinación con el calor. En primer lugar, el calor descompone el compuesto lustre-metal cuando éste no es un óxido. Y lo que es más importante, crea un estado de excitación en el pigmento que permite a los átomos metálicos migrar hacia el vidriado y formar la capa metálica sólida del lustre. También excita el vidriado, convirtiéndolo en un anclaje atractivo para el lustre.

La reducción se consigue mediante el monóxido de carbono, que está ávido de oxígeno para estabilizarse como dióxido de carbono. Así pues, la reducción elimina primero el oxígeno de la atmósfera del horno y después del pigmento. Primero se rompen los enlaces más débiles, como los enlaces metal-oxígeno del óxido de plata y el óxido de cobre.

Los metales del lustre privados de enlaces con el oxígeno se convierten en átomos o iones activos que buscan nuevos enlaces estables. Dado que la reducción se produce desde el exterior, los iones migran de forma natural hacia el interior del pigmento para encontrar enlaces en la superficie del vidriado. Cuando estos sitios están llenos, los iones de plata y cobre entran en el vidriado y provocan una reorganización de sus átomos y moléculas. Así se crea la capa de vidriado/lustre.

La penetración de los iones en el vidriado tiene un límite, ya que compiten con otros átomos igualmente fuertes y resistentes que ya se encuentran en el mismo lugar. Por tanto, la capa de vidriado/lustre se limita a 10 ó 20 átomos de grosor, lo que muestra una progresión del vidriado al lustre. La llegada posterior de iones de plata y cobre debe satisfacerse con enlaces metal-metal en el exterior de la capa de vidriado/lustre. Los enlaces metal-metal son débiles en comparación con los enlaces metal-oxígeno, pero son los únicos disponibles y los iones no pueden quedar inertes ante esta posibilidad. Así se crea la capa de lustre.

Como la reducción se produce en espasmos, la propia capa de lustre se deposita en una serie de capas más finas. Esta estratificación se identifica por la inclusión de impurezas arrastradas a las capas durante los periodos más activos. Un estrato exterior fino puede mostrar una iridiscencia excelente. Sin embargo, demasiadas impurezas inhiben el brillo y favorecen el deslustre porque distorsionan una estructura por lo demás regular.

Cuando un periodo de oxidación sigue a uno de reducción, algunos de los átomos de lustre se enlazarán con el oxígeno con preferencia al enlace metal-metal. Esto ocurrirá porque el oxígeno ofrece un enlace más fuerte y los átomos de lustre se encuentran todavía en un estado de agitación dentro de la capa de lustre formada. Esta agitación disminuye a medida que se enfría el horno, de modo que el lustre final es tan estable como la plata o el cobre sólidos. Estos dos metales tienen enlaces débiles que, con el tiempo, se rompen y aparece una capa de óxido metálico, carbonato y sulfuro.

Afortunadamente, a temperatura ambiente este deslustre no es profundo, pero la reoxidación dentro del horno podría ser más profunda si no estuviera inhibida por el apilamiento cercano de una capa de lustre relativamente libre de impurezas y por la capa protectora del resto del pigmento.

El ocre es un componente importante de este revestimiento porque contiene óxido de hierro rojo (óxido férrico). Durante un periodo de reducción, este óxido se reduce al estado ferroso, pero durante la oxidación absorbe oxígeno adicional para alcanzar el estado férrico totalmente oxidado. El óxido ferroso ejerce una mayor atracción sobre el oxígeno que el metal del lustre, por lo que el oxígeno que penetra en el revestimiento pigmentado se adhiere al óxido ferroso en lugar de avanzar por el revestimiento hasta el lustre que se encuentra debajo.

Sólo cuando todo el óxido ferroso se haya oxigenado y convertido en óxido férrico, el oxígeno será capaz de alcanzar y combinarse con la plata y el cobre de la capa de lustre. Para entonces ya ha comenzado el siguiente periodo de reducción o el horno se ha enfriado tanto que la plata y el cobre son menos activos y sólo se produce una pequeña oxidación. Esta oxidación se pule al retirar la capa de ocre.

Pregunta 11. ¿Por qué la plata adquiere lustre más rápidamente que el cobre, y por qué la plata y el cobre funcionan mejor que otros elementos?

En comparación con otros elementos, la plata y el cobre presentan una actividad notablemente similar. La plata y el cobre se conocen como elementos de transición porque la distribución de electrones alrededor de los núcleos de sus átomos es tal que puede producirse cierto reordenamiento. El reordenamiento permite a un elemento desempeñar muchas funciones diferentes en combinación con otros elementos. La plata y el cobre, por tanto, pueden obtenerse como

compuestos fáciles de manipular, por ejemplo, sulfuros, que pueden molerse y prepararse como pigmentos. También pueden existir como metales puros. Dentro de unos límites manejables, cumplen los requisitos del proceso de lustre, por el que el metal se deposita en la superficie del vidriado mediante una cantidad de reducción que no daña el propio vidriado. También proporcionan superficies brillantes que no se deslustran con demasiada facilidad.

El proceso actual, que utiliza la reducción de monóxido de carbono, se desarrolló para utilizar plata y cobre, que eran y siguen siendo fácilmente disponibles. Se podría desarrollar un vidriado, un tipo de cocción, una temperatura y una reducción diferentes para favorecer otros elementos en caso de que estuvieran igualmente disponibles.

Cuando llegamos a comparar la plata con el cobre, nos encontramos con que la plata tiene una fijación ligeramente más débil que el cobre sobre el otro elemento dentro de sus compuestos. La diferencia se acentúa con el aumento de la temperatura, de modo que los compuestos de plata se convierten más fácilmente en óxido y el óxido se reduce a metal puro. De este modo, los lustres de plata se desarrollan más rápidamente que los de cobre.

Por consiguiente, el lustre resultante es ligeramente más blando que el de cobre y está menos adherido, aunque lo suficiente a efectos prácticos.

Pregunta 12. ¿Por qué algunos compuestos de plata y cobre producen películas de lustre más fácilmente que otros?

Una película de lustre es una capa de metal teóricamente puro. Se deposita sobre el vidriado mediante una combinación de calor y reducción que actúa sobre el óxido del metal. Si este óxido metálico se encuentra en un estado de división muy fino, puede reducirse fácilmente al metal lustre, pero si el óxido metálico es relativamente grueso, sólo una parte puede reducirse a metal.

Los óxidos de plata y de cobre producen lustres pero, por muy finamente que se muelan, las partículas nunca son lo bastante finas para dar una respuesta total a la reducción. Paradójicamente, se puede conseguir un estado más finamente dividido partiendo de un compuesto distinto del óxido.

Los demás compuestos disponibles son nitratos, subnitratos, sulfuros, carbonatos y cloruros de plata y cobre. Todos ellos se descomponen con calor por debajo o a la temperatura utilizada para la reducción y en presencia de oxígeno se convierten al estado de óxido.

Al descomponerse un compuesto, se produce cierta dispersión que crea óxidos de estados más finos que los que pueden obtenerse mediante una molienda prolongada de los propios óxidos.

En la práctica, los sulfuros de plata y cobre son los que mejores resultados dan, ya que al principio no contienen nada de oxígeno y, por tanto, se descomponen en partículas dispersas más pequeñas antes de tomar oxígeno para convertirse en óxidos metálicos.

Pregunta 13. ¿Se pueden sugerir otros metales adecuados para lustre?

En teoría, existe una lista de unos treinta y seis candidatos. El más obvio es el oro, otro elemento de transición. El bismuto y el platino también dan lustre. Se puede utilizar el iridio, el osmio, el rodio, el rutenio y el paladio para crear capas superficiales en los vidriados, pero son caros. Los metales más baratos, como el níquel, el manganeso y el cobalto, dan un brillo insuficiente.

Con los otros veinticinco elementos se podrían crear capas metálicas, pero serían necesarias condiciones muy especiales, con nuevos métodos de formulación y aplicación de pigmentos, una reducción más controlada, posiblemente más fuerte, que requeriría un vidriado con características y gama de temperaturas diferentes. El lustre final también podría carecer del brillo esperado.

TEORÍA Y PRÁCTICA

Pregunta 14. Cuanto más finas son las partículas del pigmento, más sensible es a la reducción. ¿Por qué?

Siempre es cierto que los materiales más finos son más activos que los más gruesos. Por ejemplo, el azúcar fino se disuelve más rápidamente que los terrones de azúcar. La razón es que un peso dado de material fino presenta una superficie mayor que el mismo peso de material grueso. Los materiales cerámicos pueden molerse tan finamente que un centímetro cúbico de material finamente molido puede tener una superficie superior a 6.000 centímetros cuadrados.

De ello se deduce que en la superficie de las partículas finas de un óxido metálico lustre hay más átomos de oxígeno expuestos. Durante el periodo de reducción, el monóxido de carbono puede eliminar rápidamente los átomos de oxígeno sin necesidad de penetrar en el material. Por tanto, para una cantidad determinada de reducción, se liberan más átomos de plata y cobre de un pigmento fino que de uno grueso.

Pregunta 15. No es necesario calcinar los pigmentos lustre, pero en la práctica los pigmentos calcinados dan un color más intenso y se reducen más fácilmente. ¿Por qué?

La calcinación es un proceso en el que los materiales se calientan al menos al rojo vivo (650°C) en condiciones oxidantes. El objetivo es convertir los compuestos de metal lustre en óxidos, a partir de cuyo estado se reducen fácilmente al metal lustre.

Los pigmentos calcinados se consideran teóricamente óxidos, aunque en la práctica puede quedar hasta un 20% del compuesto original de metal lustre en su estado original. No obstante, los pigmentos convertidos en óxidos están finamente divididos y se reducen con facilidad.

Es preferible calcinar el pigmento antes de aplicarlo que confiar en que la oxidación se produzca durante las primeras fases de la cocción. La oxidación completa lleva tiempo y es preferible recurrir a la calcinación en lugar de prolongar el tiempo de cocción.

Pregunta 16. A veces, los pigmentos calcinados se empapaban en vinagre. ¿Qué ventaja tendría esto?

Hay tres posibles ventajas:

En primer lugar, el vinagre disuelve algunos de los compuestos de plata y cobre que no se han oxidado durante la calcinación. Los acetatos de plata y cobre resultantes se descomponen fácilmente durante la cocción de lustre. Así pues, el remojo en vinagre es una forma de aprovechar al máximo los compuestos de plata y cobre.

En segundo lugar, al descomponerse el acetato durante la cocción de lustre, se produce una reducción local que favorece la creación de lustre.

En tercer lugar, el vinagre hace que el pigmento tenga una textura abierta. Esto, junto con las propiedades secantes del vinagre, ayuda al secado del pigmento pintado sobre la superficie del vidriado. Un secado rápido ayuda a evitar el descolgado.

Pregunta 17. Los pigmentos modificados mediante la adición de alrededor de un 20% de alumbre, sal, potasa o sosa desarrollan lustre a menor temperatura. ¿A qué se debe?

Estos materiales introducen óxidos de potasio y sodio en el pigmento. Estos óxidos tienen moléculas activas que crean un estado de excitación dentro del pigmento, facilitando así el paso del metal lustre.

También atacan la estructura del vidriado, acelerando el desarrollo de la capa de lustre.

Dado que estos óxidos son tan activos y volátiles, es necesario sobreabastecer el pigmento con ellos para obtener algún efecto, por lo que se requiere un 20%.

Pregunta 18. ¿Por qué las pequeñas adiciones de sulfuro mercuríco, óxido de zinc y compuestos de bismuto tienen un efecto similar?

Las pequeñas adiciones de distintas sustancias que podrían considerarse impurezas suelen acelerar o aumentar las reacciones químicas. Actúan como catalizadores, lo que significa que sus propias identidades permanecen al final del proceso. Por lo tanto, pequeñas adiciones de casi cualquier

material que no esté ya incluido tendrán algún efecto beneficioso. Con tales adiciones hay una cantidad óptima para cualquier conjunto de circunstancias, después de la cual la adición adicional anula rápidamente el beneficio.

Más concretamente, a cada uno de los tres materiales mencionados se le pueden asignar otras funciones importantes.

El sulfuro mercúrico se descompone y ayuda a la reducción y migración del metal lustre. El óxido de zinc está sujeto a la reducción y, por lo tanto, ayudará a la excitación del metal lustre y a su migración. Los compuestos de bismuto producen lustres a baja temperatura, por lo que también contribuirán a la excitación y migración de la plata y el cobre.

Los tres metales, mercurio, zinc y bismuto, se alearán en cierta medida con el metal lustre, probablemente de forma estratificada.

Pregunta 19. Los pigmentos que contienen compuestos de cloro provocan fácilmente efectos de evaporación. ¿Por qué? ¿Es el efecto similar a la volatilización del vidrio?

El fenómeno del vapor de cloro también se conoce como "flowing" y fue en su día una forma popular de producir bordes difuminados en la decoración, especialmente la impresa con pigmento de cobalto y conocida como "flow blue".

En este proceso, el cloro desprende el metal de la zona de pigmento de lustre y lo deposita en el vidrioado circundante, lo que provoca una difuminación o "flujo" de color alrededor de la zona de lustre prevista.

El cloro es un elemento activo que se comporta como catalizador oxidante durante la cocción. Si aún no se ha combinado con el metal lustre, lo hace rápidamente para formar el cloruro metálico. El cloruro metálico es una molécula activa capaz de moverse (vaporizarse). Sin embargo, cuando esta molécula se encuentra con el oxígeno, el átomo de cloro obliga al átomo de metal lustre a combinarse con el oxígeno en lugar de consigo mismo. El resultado es una molécula de óxido metálico más estable y un átomo de cloro liberado que busca más metal puro con el que combinarse y repetir el proceso. El oxígeno está disponible en la superficie del vidrioado adyacente al pigmento. Este oxígeno forma parte de la estructura del vidrioado pero tiene una valencia insatisfecha, por lo que constituye un anclaje ideal para un metal de lustre.

El efecto es el mismo que el del ahumado del vidrio, salvo que en este último el cloro, y a veces el metal colorante, se introducen en la atmósfera del horno. También se utiliza en la cerámica, incluido el gres.

Pregunta 20. El "portador" tradicional de un pigmento es el ocre rojo. Permanece inerte o se combina con la película de lustre?

El ocre rojo es esencialmente óxido de hierro rojo (Fe_2O_3) y arcilla. El contenido en arcilla ayuda a la aplicación y al posterior aislamiento del lustre al aportar volumen al pigmento. La arcilla es inerte en lo que respecta a la reducción, pero el óxido de hierro rojo no lo es. El óxido de hierro contribuye a la producción del lustre creando una capa aislante entre el lustre reducido y las condiciones de oxidación que se producen periódicamente y durante el enfriamiento.

El óxido férrico (Fe_2O_3) se reduce a óxido ferroso (FeO) durante la reducción cuando el compuesto lustre se reduce a metal puro. Durante un periodo de oxidación, el óxido ferroso impide que el oxígeno atraviese la capa portadora y vuelva a oxidar el metal lustre. Se combina con el oxígeno para recuperar su estado férrico. En caso de "tira y afloja" por los átomos de oxígeno disponibles entre el metal lustre y el óxido ferroso, el óxido ferroso gana porque su atracción por el oxígeno es más poderosa.

La arcilla y el óxido de hierro no se combinan con la capa de lustre a menos que el lustre se sobrecueza. Sin embargo, forman enlaces con los átomos exteriores de la capa de lustre durante el enfriamiento. Estos enlaces son más fuertes que los enlaces metal-metal del propio lustre y más

fuertes que la mayoría de los enlaces entre las partículas del pigmento usado. Durante el proceso de frotado, esta capa intermedia se rompe para dejar al descubierto el metal puro que hay debajo.

Pregunta 21. A veces se añade negro de humo (hollín negro) al ocre para facilitar la reducción. ¿Se conseguiría el mismo resultado con otras sustancias?

El negro de humo es una forma muy fina de carbono, pero cualquier material que contenga carbono y posiblemente una cantidad muy pequeña de azufre ayudará a la reducción, por ejemplo, el lodo fino o el limo de río, los zumos de frutas, el azúcar, el vino y el vinagre.

No existen otros elementos químicos aislados, como el carbono, que puedan utilizarse en su lugar.

Pregunta 22. Dado que es fácil la reducción restringiendo el suministro de aire, ¿tiene algún sentido añadir estas sustancias?

Si la reducción puede conseguirse fácilmente mediante un suministro de aire restringido, a primera vista parece que estos extras no tienen mucho sentido. Sin embargo, cuando uno se da cuenta de que todo el asunto de los lustres es un equilibrio entre la reducción del lustre y la oxidación del vidriado, también se da cuenta de que una pequeña cantidad de reducción local es muy útil para inclinar la balanza a favor del lustre. Puede que la presencia de una pequeña cantidad de agente reductor, como el negro de humo, marque la diferencia entre un lustre de primera clase y uno mediocre.

Diversas adiciones actuarán en diferentes momentos (temperaturas) de la cocción y, aunque el carbono se quemará, el efecto se acumula para mantener la capa de pigmento propensa hacia la reducción. Cualquier acción a partir de 500°C ayudará al propio lustre a iniciar su migración hacia la superficie del vidriado.

Pregunta 23. En la práctica, la mejor proporción entre compuesto metálico y portador es de aproximadamente un 40% de compuesto y un 60% de portador. ¿Podría sugerirse teóricamente una proporción óptima?

La teoría química no permite calcular la proporción óptima porque intervienen demasiadas variables.

Las variables que intervienen son: el espesor del pigmento aplicado, la composición del vidriado, el grado de integración de los materiales del vidriado en la cocción (los vidriados insuficientemente cocidos y los sobrecocidos responden de forma diferente), la intensidad de la reducción y la duración de los periodos de reducción y oxidación. Cada parte del horno favorecerá una proporción óptima diferente.

Pregunta 24. La fina película de lustre es sensible a la abrasión y al ataque de los ácidos. ¿Es esto inevitable, o ciertos añadidos la harían más resistente?

El ataque y la abrasión son inevitables porque la plata y el cobre son metales blandos. Sus enlaces metal-metal no son fuertes y pueden verse interferidos por los ácidos y la fuerza física. Al ser capas muy finas, los resultados del ataque y la abrasión aparecen rápidamente.

Una solución al problema es producir una aleación del metal lustre introduciendo pequeñas cantidades de berilio, bismuto, manganeso, paladio, platino, estaño o zinc. Es probable que esta aleación sea más dura que el metal puro.

COCCIÓN DEL LUSTRE

Pregunta 25. ¿En qué fase de la cocción se desarrollaría más fácilmente una película de lustre?

Los requisitos para el desarrollo de una película de lustre son: un óxido metálico finamente disperso; una temperatura lo suficientemente alta como para permitir que se produzca la reducción del óxido a metal; y un vidriado con un intervalo de maduración adecuado.

Si no está ya calcinado, el pigmento de lustre deberá alcanzar entre 600°C y 700°C antes de que el compuesto metálico se haya descompuesto, dispersado y oxidado. Los sulfuros, sulfatos, nitratos y

carbonatos comienzan a descomponerse a partir de los 300°C y continúan por etapas hasta alcanzar los 700°C.

Sin embargo, los pigmentos ya calcinados contienen plata y cobre teóricamente oxidados que pueden reducirse a metal a partir de 500°C.

Se puede establecer un límite superior de unos 700°C por el hecho de que por encima de esta temperatura la parte portadora del pigmento tiende a involucrarse con la superficie del lustre causando rugosidad.

Así pues, entre 500 °C y 700 °C es el intervalo de temperatura práctico para la creación del lustre metálico.

Los vidriados prácticos de uso cotidiano son físicamente duros. Sin embargo, para aceptar un lustre, el vidriado debe excitarse durante la cocción, como los vidriados blandos. El mejor compromiso es utilizar un vidriado moderadamente duro y emplear el tercio superior del rango entre 500°C y 700°C para lustrarlo. Así llegamos al popular intervalo de temperatura de 630°C a 700°C.

Pregunta 26. La alternancia de ciclos de reducción y oxidación es importante para evitar que los vidriados queden muy reducidos. La alternancia parece conseguir que los pigmentos sean más sensibles a la reducción. ¿Es posible?

Probablemente, la alternancia hace que el pigmento sea más sensible al descomponer las partículas de óxido, dispersar bien los átomos metálicos y conducirlos eficazmente hacia la superficie del vidriado para crear una gruesa capa de lustre.

Cada espasmo de reducción impulsa la dispersión de los átomos metálicos, despejando así la superficie del óxido metálico para una nueva reducción. La reoxidación establece el metal disperso en una nueva posición como óxido desde donde la reducción lo desplaza de nuevo. La alternancia rompe así el óxido metálico y dispersa el metal de una forma que una reducción prolongada no podría hacer.

Pregunta 27. Si la temperatura de cocción o la duración de la reducción son insuficientes, sólo se desarrolla una mancha pálida. ¿Por qué?

El desarrollo de un lustre satisfactorio depende del desarrollo de una capa de vidriado/lustre adecuada para el anclaje. Esta capa de lustre sólo puede desarrollarse si la temperatura es lo suficientemente alta como para aflojar suficientes enlaces de red dentro del vidriado y permitir la entrada de algunos átomos de metal de lustre. Si la temperatura es insuficiente, los átomos metálicos permanecen en la superficie del vidriado y no pueden formar una capa de lustre.

El objetivo de la reducción es garantizar el suministro de los átomos de lustre metálico y una reducción insuficiente sólo da lugar a una mancha pálida.

Pregunta 28. Al parecer, cuando la reducción es prolongada, se desarrolla una película metálica opaca. ¿Por qué?

Cuando los periodos de oxidación interrumpen la reducción, algunos átomos de metal lustre del pigmento se reoxidan. La siguiente reducción los libera y los impulsa de nuevo hacia la capa de lustre. Si la reducción no se interrumpe, su avance se ralentiza y se unen al soporte del pigmento. En la capa de lustre, forman una espuma compuesta de metal brillante y portador que da lugar a la superficie metálica mate.

La sobrecocción también produce este defecto por sobreestimulación de la capa de lustre que integra el portador en la superficie de lustre.

Pregunta 29. Con una reducción prolongada y oxígeno insuficiente, los vidriados que contienen plomo y estaño se vuelven grises, o incluso muy oscuros. ¿Se debe esto a la reducción del estaño, del plomo o de ambos? ¿Por qué los vidriados alcalinos que contienen estaño no cambian con la reducción?

El color gris es principalmente óxido de estaño reducido. El estaño totalmente oxidado es dióxido de estaño (estannífero), de color blanco. Su reducción produce el estaño metálico o el monóxido de estaño (estanoso), que es negro. El óxido de estaño en la superficie de un vidriado, y también dentro de un vidriado, se reduce, produciendo fácilmente el color gris. También se reoxida fácilmente cuando está caliente (por encima de 500°C). Por debajo de esta temperatura, queda atrapado en el vidriado y se adhiere a su estructura.

El monóxido de estaño es ávido de oxígeno y esto ayuda a mantener el lustre en forma metálica al robarle el oxígeno que el lustre podría adquirir de otro modo. A menudo se incluye en los vidriados como estabilizador de los efectos de reducción.

La reducción del óxido de estaño dentro del vidriado se ve favorecida por el hecho de que el óxido de plomo también puede sucumbir a la reducción. En este caso, la reducción provoca la ruptura de la estructura del vidriado, exponiendo así el óxido de estaño a la reducción. El óxido de plomo se reduce a forma metálica y puede ser responsable de la decoloración. Esto también puede observarse en vidriados que no contienen óxido de estaño. La superficie del vidriado también suele presentar una rugosidad al destruirse la estructura del vidriado. Tanto el estaño como el plomo se oxidan fácilmente y la superficie se cura, pero puede quedar una decoloración más profunda.

Por otra parte, los vidriados alcalinos de sodio, potasio, calcio, etc. no se ven afectados por la reducción del lustre debido a la gran resistencia de la unión del óxido. Se produce cierta reducción del óxido de estaño en la superficie del vidriado, pero es insuficiente para manifestarse como decoloración.

Pregunta 30. La reducción puede hacerse durante la subida, como describe Piccolpasso, o durante la bajada, como hacen Deck, De Morgan y otros. Desde un punto de vista químico, ¿importa cuál?

El punto en cuestión es realmente si los compuestos a reducir son los mismos en ambos casos cuando comienza la reducción. Por ejemplo, si un compuesto de cobre se oxida completamente a óxido cúprico antes de la reducción, no importa si ésta tiene lugar durante un periodo de temperatura ascendente, descendente o constante.

Suponiendo que el intervalo de temperatura del periodo de reducción sea el mismo tanto para las temperaturas ascendentes como para las descendentes, obviamente es más fácil alcanzar un estado más oxidado si se mantiene la oxidación hasta la temperatura superior y luego se reduce a medida que desciende la temperatura. También es más fácil estabilizar los efectos de la reducción durante el enfriamiento cuando el trabajo avanza hacia esa temperatura inferior a la que se "congelan" los resultados.

Pregunta 31. Aunque la reducción del lustre tiene lugar muy por debajo de los puntos de fusión de la plata y el cobre, estos metales se vuelven parcialmente volátiles. ¿Es posible saber a partir de qué punto esta volatilidad puede matar de hambre al pigmento? Es decir, ¿existe un límite superior para la temperatura de las cocciones de lustre?

Los puntos de fusión de la plata y el cobre son 955°C y 1083°C respectivamente. Estas temperaturas se reducen por la presencia de metales en aleación como el zinc y el estaño, que acercan los puntos de fusión a la temperatura de cocción del lustre.

A esto hay que añadir que las temperaturas del horno son medias. Siempre hay partes del horno que están más calientes. Igualmente, dentro del pigmento, como las partículas de ocre tienen esquinas afiladas que vibran, hay puntos que alcanzan el punto de fusión de la plata y el cobre.

Sin embargo, es poco probable que la temperatura alcance los puntos de ebullición de estos metales, que superan los 1300°C. En sus puntos de ebullición, los metales se volatilizarían por completo.

Así pues, la volatilización que tiene lugar se debe a que partes del metal se funden, lo que significa que los átomos están tan excitados que no están dispuestos a establecer enlaces metal-metal para formar un sólido. En este estado, se les puede persuadir para que escapen del pigmento, especialmente en presencia de catalizadores como el cloro de los compuestos metálicos y el flúor

del ocre. El carbono, el nitrógeno y el azufre del pigmento o de los gases del horno también ayudan a que escapen.

La volatilización de la plata y el cobre, de este modo, nunca anulará por completo al pigmento. La situación es la de una pérdida porcentual en un tiempo determinado. (Si el tiempo se repite la pérdida es sólo un porcentaje del resto y el resto nunca llega a cero. No se trata de una progresión acelerada).

El límite superior de la temperatura de las cocciones rápidas se decide por un compromiso de requisitos y consideraciones. Como hemos visto, los más importantes son la necesidad de activar la superficie del vidriado, que requiere una temperatura elevada, y la inconveniencia de implicar al soporte, que impone temperaturas más bajas. Si se encontraran soportes menos activos, podría aumentarse el límite superior. La volatilización del metal de lustre no impediría el éxito hasta que se alcanzaran temperaturas cercanas a los 1.200°C.

TABLA DE ANÁLISIS

Tabla de análisis de los tiestos de lustre, obtenidos por espectrometría de absorción atómica, excepto Pb y Sn (por fluorescencia de rayos X) y Si (estimado por diferencia respecto al 100%). Gracias a la amable colaboración del Dr. Mark Pollard, Oxford University Research Laboratory for Archaeology and the History of Art, mayo de 1982.

		Weight % of oxides of									
		Na	K	Mg	Ca	Pb	Al	Si	Ti	Fe	Sn
<i>A. Mesopotamian, 'clear' glaze, slightly greenish, with polychrome lustre. 9th century</i>	Body										
	Glaze	5.0	4.1	3.6	6.4	1.7	2.1	76	—	0.73	0.8
<i>B. Fustat, opaque white glaze, painted with yellow-gold lustre. 11th-12th century</i>	Body	1.4	1.7	3.2	16.8	—	11.0	60	0.92	5.1	—
	Glaze	2.5	2.1	0.44	2.1	27	2.7	57	0.37	0.98	4.9
<i>C. Iran, opaque glaze, slightly reddish-golden lustre. Late 12th century</i>	Body	2.8	1.1	0.98	1.7	—	8.1	84	0.85	0.74	—
	Glaze	4.3	1.4	1.7	2.7	24	3.6	56	0.33	0.76	4.8
<i>D. Syria, clear glaze, poorly preserved, reddish-amber lustre. 13th century</i>	Body	1.9	1.1	1.5	3.3	—	2.7	88	0.13	1.4	—
	Glaze	1.5	2.7	2.4	2.2	<0.1	2.8	87	0.17	1.6	<0.1
<i>E. Spain, semi-opaque glaze with amber-yellow lustre. 15th century</i>	Body	0.5	3.1	2.0	19.6	—	14.7	55	0.65	2.0	—
	Glaze	0.6	3.4	1.6	16.5	20	10.0	42	0.43	3.6	1.5
<i>F. Italy, Gubbio sherd painted with cobalt-blue, yellow-gold lustre and red lustre. Mid-16th century</i>	Body	0.9	3.0	3.0	11.8	—	13.8	62	0.67	5.2	—
	Glaze	1.1	3.7	1.4	6.6	24	8.6	48	0.32	2.7	3.8
<i>G. Safavid lustre, clear glaze on inner surface, blue glaze on outer surface, reddish-golden lustre. 2nd half of 17th century</i>	Body	2.3	0.9	0.7	1.3	—	5.1	89	0.27	0.4	—
	Glaze (white)	4.9	1.3	1.7	2.5	<0.1	3.6	85	0.20	0.5	<0.1
	Glaze (blue)	6.2	1.5	2.7	4.6	<0.1	3.0	81	0.17	1.0	<0.1

Note: D is poorly preserved and some of the alkali in the glaze has been leached away, which accounts for the apparently high Si content. The same may explain the high Si content of G also; though the specimen appears well preserved, alkali may still be depleted by exposure.