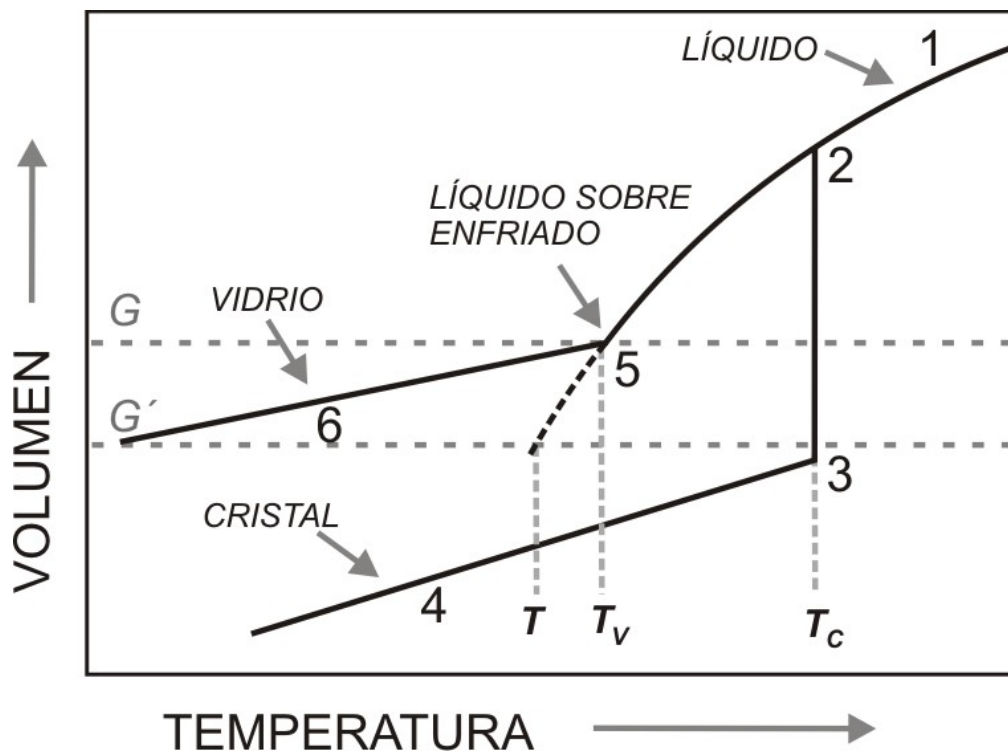


Texto de David Zimbrón Ortiz.

Este texto está tomado del libro "El Laboratorio de Materiales Cerámicos" de David Zimbrón.

Los esmaltes que sirven para recubrimientos, son básicamente vidrios adheridos a un soporte. Aunque ellos requieren de características especiales para poder recubrir una superficie, vamos a encontrar que presentan, al mismo tiempo, las mismas ventajas y desventajas que posee cualquier vidrio. Por ello es importante que conozcas algunos conceptos básicos sobre la naturaleza del vidrio y de los recubrimientos cerámicos.

El vidrio se define comúnmente como un producto inorgánico resultante de una fusión de sólidos que se ha enfriado sin recrystalizar. La relación que existe entre un vidrio, un sólido y un líquido se expresa en la tabla siguiente por el vínculo entre el volumen específico del material contra la temperatura.



Al igual que en la naturaleza, mientras más lentamente se enfría un líquido de baja viscosidad, desde el punto 1 al punto 2, es decir, hasta la temperatura de congelamiento T_c , más recrystalizará y seguirá la línea 2 – 3 – 4.

Por el contrario, en un líquido de alta viscosidad, el enfriamiento sucede con

frecuencia, demasiado rápido, por lo que la recristalización no puede suceder al alcanzar la temperatura T_c . Consecuentemente, el líquido sobre enfriado continúa su evolución sobre la línea **2 – 5** hasta el punto **6**, que es la temperatura T_v de conformación de un vidrio.

A esta temperatura de conformación de vidrio, el material sufre una transformación significativa de su expansión térmica (un declive de la curva volumen – temperatura). Por debajo de ese punto, el fenómeno de expansión térmica se asemeja al de un sólido. Se ha conformado un vidrio.

La viscosidad a la que sucede este fenómeno es muy elevada (alrededor de 10^{13} equivalentes). La variación con el índice de enfriamiento refleja las características de la transición: el material ya no responde a las condiciones anteriores de cambio (ya no fluye), es decir, se frena; se vuelve rígido. De aquí se afirma que el vidrio es un estado especial de la materia que conserva la energía, el volumen y la distribución atómica de un líquido, pero cuyos cambios energéticos y volumétricos provocados por la temperatura son similares a las de un sólido cristalino.

De todos los óxidos involucrados en el preparado, solamente el B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , y el P_2O_5 forman vidrio cuando están puros; el As_2O_3 y el Sb_2O_3 producen vidrio cuando son enfriados muy rápido; otros como el TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , BiO_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y V_2O_5 no pueden formar vidrio por sí, pero pueden integrarse a la red vítrea cuando son mezclados con un segundo óxido. Por ejemplo, $2TiO_2 \cdot PbO$ forman un vidrio.

Muchas hipótesis se han establecido sobre la conformación de vidrio. La más útil para nosotros es, probablemente, la teoría de la red irregular de *Zachariasen*. Él notó que las propiedades mecánicas y la densidad del vidrio eran semejantes a las del cristal correspondiente. Incluso afirmó que los átomos en el vidrio están unidos por cargas similares a las de los sólidos, por lo que pueden formar extensas redes tridimensionales con un contenido energético similar al de un cristal. Los patrones de difusión de los rayos X muestran, no obstante, que las retículas vítreas no son ni simétricas ni periódicas como aquellas de los cristales.

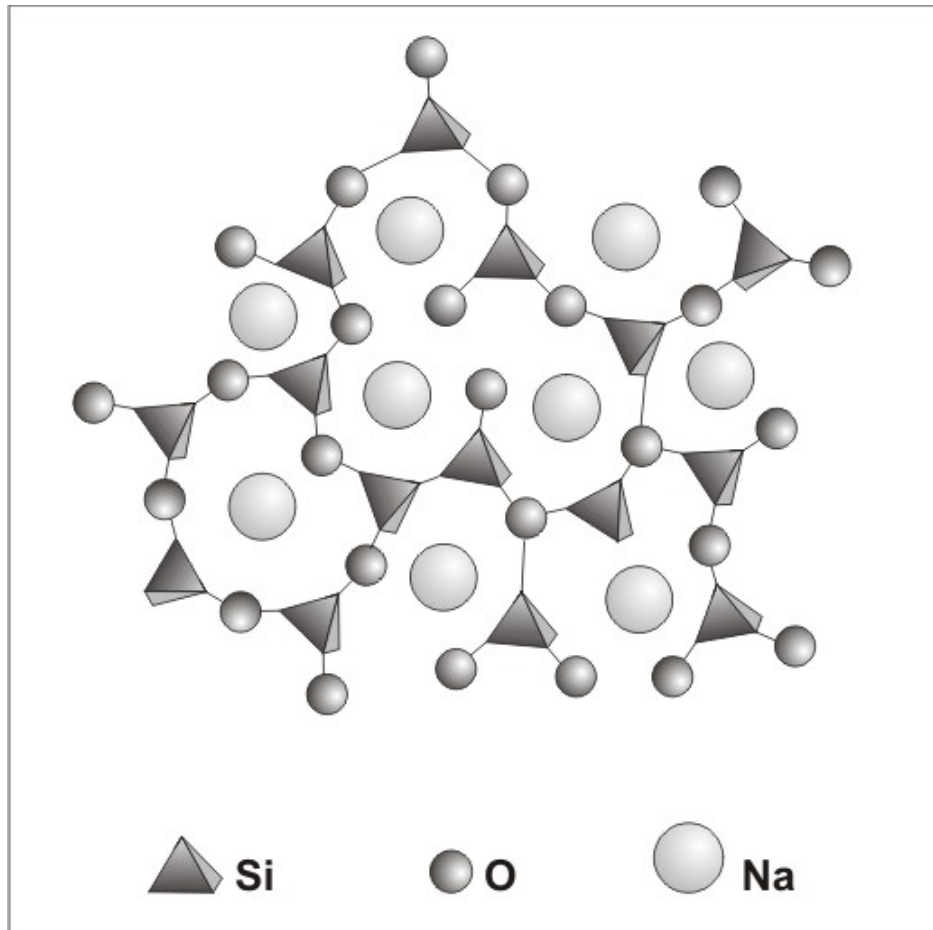
A partir de este concepto, *Zachariasen* propuso una serie de reglas que los óxidos deben cubrir para ser conformadores de vidrio:

- Cada átomo de oxígeno debe estar asociado a no más de dos cationes atómicos.
- La valencia de coordinación de los cationes respecto del oxígeno es baja; habitualmente cuatro o menos.
- Los poliedros de oxígeno comparten vértices, no aristas ni facetas.
- Al menos tres de las aristas deben estar compartidas. Prácticamente forman

triángulos y tetrahedros.

Los óxidos que respetan estos criterios para conformar vidrio reciben el nombre de estructurantes o conformadores de la red.

Aquellos que contribuyen a la conformación de la red, pero que no pueden formarla por sí solos, se denominan óxidos intermedios. Los demás iones quedan atrapados en posiciones irregulares dentro de la estructura. Su función principal consiste en aportar mayor cantidad de iones oxígeno que alteran la estructura de la red. Por ello, son denominados modificadores de la red, y comúnmente, fundentes. La figura siguiente muestra esta idea en el caso de un vidrio de silicato de sodio.



REPRESENTACIÓN BIDIMENSIONAL DE LA ESTRUCTURA DEL VIDRIO DE SILICATO DE SODIO

Muchos autores han tratado de derivar conceptos de la hipótesis de la red irregular para aplicarlos a la idea de la estructura. Uno de ellos es el concepto de la fuerza de los puentes. El fenómeno de reordenamiento atómico en la cristalización involucra la ruptura de los puentes. Por ello, debiera existir una correlación entre la fuerza de los puentes de la red y la capacidad de formar vidrio. La siguiente tabla muestra esta correlación: de 80 a 120 kilocalorías por mol en los estructurantes de la red; de 55 a 75 para los óxidos intermedios; y de 10 a 45 para los modificadores.

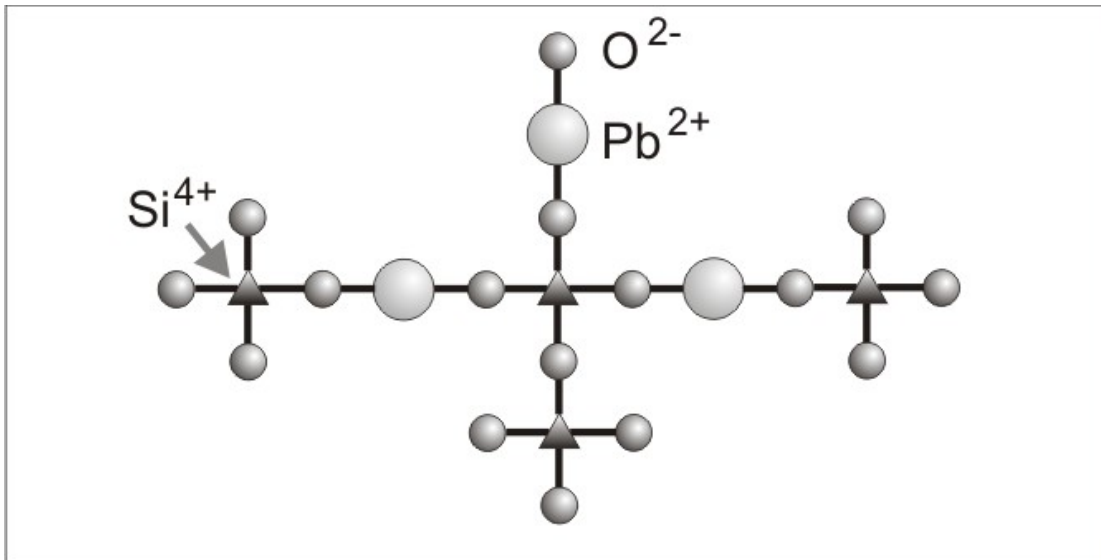
CATIÓN	NÚMERO DE COORDINACIÓN	FUERZA DE LOS PUENTES (Kcal / mol)
ESTRUCTURANTES		
B	3-4	89-119
Si	4	106
Ge	4	108
P	4	111
V	4	112
As	4	87
Sb	4	85
Zr	6	81
INTERMEDIOS		
Al	6	53 – 67
Zn	2	72
Pb	2	73
MODIFICADORES		
Na	6	20
K	9	13
Ca	8	32

EJEMPLOS DE FUERZA DE COHESIÓN DE LOS PUENTES EN ALGUNOS ÓXIDOS

A pesar que este modelo es muy práctico para nuestra comprensión de lo que es un vidrio y que provee una guía ideal en la formulación de vidriados, tiene sus limitaciones. En primer lugar, pareciera que la cantidad límite que puede agregarse de modificadores sería la constitución del metasilicato. Esto

significaría que la conformación de una red tridimensional no podría formarse con una proporción menor de “uno” de modificador a “uno” de estructurante.

En el caso de muchos modificadores esto resulta verdadero, sin embargo, el óxido de plomo, por ejemplo, es una excepción. Muy buenos vidrios pueden ser constituidos con una cantidad de PbO de 66 mol %, y muchos de ellos poseen un conveniente bajo punto de fusión para ser utilizados como recubrimientos. Por su gran tamaño iónico y su capacidad polar, puede, hasta cierto punto, tomar parte en la conformación de la red, como lo muestra el esquema siguiente.



REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA BIDIMENSIONAL DE LA RED VÍTREA DE SILICATO DE PLOMO

Esta característica del óxido de plomo tiene un impacto importante cuando se discute sobre sus posibles sustitutos dentro de los barnices que lo contienen. Un vidriado cien por ciento libre de plomo posee una estructura totalmente distinta a la del vidriado plúmbico. Por esta razón, desarrollar esmaltes libres de plomo para determinadas aplicaciones requiere de la construcción de un vidrio completamente diferente, y no solamente, intentar hacer una sustitución.

Muchos miles de dólares han sido invertidos buscando un sustituto para el óxido de plomo. En México, entre 1993 y 1997, a raíz de una convocatoria hecha por Secretaría de Salud a través de Fonart, se desperdiciaron muchos

millones de pesos en el intento fallido por encontrar la “panacea sustitutiva”. Algunos miembros de la Sociedad Mexicana de Cerámica, en mancuerna con las instituciones mencionadas y con la Fábrica Materiales Cerámicos de Monterrey S. A. (MACESA), consiguieron desarrollar un vidriado, en cuyo intento por eliminar el plomo, incluyeron bario y estroncio, que son casi tan tóxicos como el plomo, en una de las mundialmente conocidas bases de borato de sodio y calcio. Esto, en definitiva, no fue una buena idea.

Para la elaboración neutral de vidriados a base de borato de calcio, existen, tanto los boratos de calcio naturales como los artificiales. Estos últimos entran dentro del grupo de las FRITAS, de entre las cuales, las más utilizadas son las Fritas Ferro 3110, 3124 y 3134, con composiciones semejantes a la colemanita y otros boratos naturales. Para conocerlas mejor y / o adquirirlas consulte las secciones correspondientes en este mismo sitio.