



## Estudio de los factores que gobiernan la coloración de los esmaltes cerámicos

H. CAMACHO<sup>1,2</sup>, A. GARCÍA<sup>2</sup>, L. FUENTES<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. Instituto de Ingeniería y Tecnología. Av. Del Charro 610 norte, Ciudad Juárez, Chih. México 32310

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120 Chihuahua, Chih. México 31109

Para obtener toda la gama de colores habituales en la decoración cerámica se usan los pigmentos cerámicos, los cuales están formados por óxidos y mezclas de los mismos formando diferentes tipos de estructuras específicas espinelas, circones, badeleyita etc., que se pueden tener por separados o mezclados en busca del color que se quiere lograr. El presente estudio enfoca su atención en el cumplimiento de los principios físicos que cumplen los pigmentos al ser mezclados para la determinación del color resultante. Se escogen seis pigmentos de manera que se tengan la mayoría de las combinaciones posibles y se observa la validez de la superposición para pigmentos cercanos en el espectro luminoso y el mayor efecto de la multidispersión para pigmentos lejanos en dicho espectro.

*Palabras clave:* pigmentos; color; modelos numéricos.

### Study of factor affecting colour in glaze ceramics

To obtain the usual colours in ceramic decoration several ceramic pigments formed by pure oxides and mixtures of different structures as spinels, zircon, badeleyite...were used. This study focussed in the physics principles that the mixtures of pigment must satisfy to determine the resulting colours. Six pigments were selected to obtain the maximum possible combinations to validate the superposition effects when the pigments are similar and the multi-dispersion effects when the pigments are dissimilar in the spectrum.

*Key word:* pigments; colours; numeric models.

### 1. INTRODUCCIÓN

En la industria cerámica para la producción de pavimentos y revestimientos se utilizan diferentes tipos de engobes y esmaltes. Los esmaltes cerámicos pueden ser blancos, transparentes mates o satinados presentando diferentes texturas de acuerdo a su refractariedad. Como elemento cubriente de las imperfecciones del soporte cerámico, se utilizan engobes, los cuales generalmente son blancos. En función de las arcillas y el tipo de frita que se incluyan en su formulación pueden tener diferentes tendencias de coloración hacia amarillo, verde o rojo. En cerámica se puede obtener una cierta gama de colores como un efecto decorativo. Esta gama de colores se logra a partir de la mezcla de pigmentos con las bases de esmaltes formando tintas para aplicaciones serigráficas. El control de las tonalidades de los colores en los esmaltes cerámicos es un aspecto de gran importancia en la industria cerámica. En los procesos productivos se alcanza una importante estabilidad en el tono, pero esto no significa que se dominen los factores que gobiernan la coloración. La modificación de uno de los parámetros del proceso puede provocar que la estabilización del tono sea una ardua tarea (1).

Varios investigadores han estudiado este problema (2,3). Empíricamente se conoce el tono que se obtiene para una determinada mezcla de pigmentos. Ferrando y col. (4) estudiaron los mecanismos a través de los cuales los esmaltes desarrollan el color para cierto tipo de pigmentos. Observaron que a mayor temperatura y debido al tiempo cocción, más intenso resultaba el color, debido a la difusión de partículas de hierro que intervienen en la cristalización durante el enfriamiento. Earl y col. (5,6) estudiaron el efecto de la composición de la frita en la coloración para un único pigmento azul de circon-vanadio (Zr-V). En los esmaltes cocidos hasta 1000°C la composición de la frita no afecta la forma de los espectros de reflexión, sólo su intensidad y para

los cocidos por encima de dicha temperatura la composición de la frita modifica la forma de los espectros. Lo ideal es que la forma de los espectros este determinada por las características de los pigmentos y el esmalte influya en la intensidad, pero esto no siempre sucede debido a las transformaciones de fases y a la difusión de las bases, fenómenos que son inevitables a altas temperaturas. Más estudios en este sentido fueron desarrollados por Nakai y col (7). También se pueden citar los trabajos de Thiele y col. (8, 9) donde se tienen en cuenta efectos debidos a la dispersión de la luz.

En la literatura se puede encontrar que los pigmentos cerámicos se califican por su color o por su estructura cristalina (clasificación según Evans) (10). En la clasificación por el color, los pigmentos inorgánicos se dividen en negros, coloreados y blancos, a su vez, los coloreados pueden ser sintéticos o naturales. En los sintéticos encontramos gran variedad de óxidos y de sus mezclas. Las estructuras más comunes en los esmaltes son las de espinelas, circones y badeleyita.

Este trabajo se centra en los efectos de algunos tipos de pigmentos sobre la coloración de los esmaltes y se cuantifican estos efectos en términos del espectro luminoso que reflejan las superficies esmaltadas. Estos espectros describen de forma muy adecuada el color de dicha superficie. También se puede describir el color por medio de los vectores CIE Lab, por ejemplo.

### 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para el desarrollo experimental se ha tomado una base de datos con los siguientes pigmentos de Ferro Mexicana: Amarillo 2441 (Zirconio Praseodimio (Zr,Pr) SiO<sub>2</sub>), Verde 3645 (Cromito de Cobalto Espinela CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:TiO<sub>2</sub>:ZnO), Azul 2244 (Zirconio Vanadio (Zr,V) SiO<sub>4</sub>), Azul Regio Oscuro

9202 (Silicato de Cobalto Olivino  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ), el Café Rojizo 6140 (Espinela Cromito de Hierro Zinc  $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ) y el pigmento Negro 3741 (Espinela Cromito de Hierro Cobalto  $(\text{Co,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4:\text{NiO}:\text{SiO}_2$ ), de esta forma se cubre casi todo el espectro o al menos sus zonas más representativas. Se empleo un esmalte base 5260 compuesto de materiales vidriados o fritas: feldespató sódico ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:6\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), arena de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), y nepheline syeniet 200. La Nefelina se es un mineral de cristalización Hexagonal hemimórfico. La composición generalmente se aproxima a  $\text{Na}_8\text{K}_2\text{Al}_8\text{Si}_9\text{O}_{34}$ . La nefelina esta ampliamente distribuida en rocas ígneas como producto de cristalización de un magma rico en sosa y al mismo tiempo bajo de sílice. Es por tanto, un componente esencial de la sineitas de nefelina y fenolitos en las que está asociada principalmente con feldespatos alcalinos. A este esmalte se le agregan cantidades de pigmentos correspondientes a la concentración, c, igual a, 1, 2, 4, 8, 16, 24 y 32 g/100 ml en un esmalte.

De esta forma se puede predecir la coloración de los pigmentos por interpolación directa para cualquier concentración entre 1-32 g/100 ml. Para ello se emplea la fórmula:

$$I_n = I_n^p + I_n^0 \exp(-\gamma_n h) \quad [1]$$

donde  $I_n$  es la intensidad del espectro leído o medido y  $h$  es el espesor de la capa de esmalte con pigmento ( $h=G/\rho$ , siendo  $G$  la masa de esmalte por unidad de superficie y  $\rho$  la densidad del esmalte), y se interpolan sobre una base bidimensional formada por las magnitudes  $n$  y  $c$ , donde  $n$  es un índice que se refiere a las frecuencias o a las longitudes de onda del espectro visible.

Entonces, la ecuación [1] tiene una doble lectura, primero se emplea para obtener una base continua a partir de los valores discretos obtenidos experimentalmente y después se emplea para predecir el espectro de cualquier combinación base esmalte con un solo pigmento.

El principio de superposición se puede escribir de la forma:

$$I_n = \sum_i \alpha_i I_n^{(i)} \quad [2]$$

donde son las intensidades calculadas por la ecuación [1] el supraíndice (i) indica referencia al i-ésimo pigmento. Este índice se introduce en esta ecuación para tener en cuenta varios pigmentos. El coeficiente  $\alpha_i$  es un término que expresa la cantidad relativa de cada pigmento en la muestra.

Las ecuaciones [1] y [2] deben de funcionar correctamente si la "cantidad" de luz incidente se divide para interactuar con los pigmentos por separados. Cada tipo de pigmento absorberá toda la parte del espectro que no le corresponde a su longitud de onda característica devolviendo luz de un solo color. Finalmente, la luz dispersada por cada pigmento se superpone acorde a la ecuación [2]. Pero, si ocurre la multidispersión de la luz de forma considerable entonces la ecuación [2] necesita ser corregida.

Considerando dos términos, uno referente a la superposición [2] y otro a la multidispersión, el cual tiene la siguiente forma:

$$I_n^{md} = \sum_{i=1}^N \left[ \alpha_i I_n^{(i)} \prod_{j=1, i \neq j}^N p_j^i \exp(-\mu_n^{(j)}) \right] \quad [3]$$

donde puede ser o puede ser calculado separadamente cuando el valor del espesor  $h$  no influye en el espectro reflejado.

Entonces finalmente se tiene que:

$$I_n = \beta_1 I_n^s + \beta_2 I_n^{md} \quad [4]$$

donde  $y$  son las intensidades reflejadas correspondientes a la superposición y a la multidispersión.  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son factores de peso que describe que parte de la luz se superpone y que parte se multidispersa. Entonces se tiene que  $\beta_1 + \beta_2 = 1$ .

Para el caso en que se tiene un medio con dos pigmentos las ecuaciones [3] y [4] toman la forma:

$$I_n = \alpha_1 [\beta_1 + \beta_2 \exp(-\mu_n^{(2)})] I_n^{(1)} + \alpha_2 [\beta_1 + \beta_2 \exp(-\mu_n^{(1)})] I_n^{(2)} \quad [5]$$

y para el caso de tres pigmentos tenemos:

$$I_n = \alpha_1 [\beta_1 + \beta_2 (p_2^1 \exp(-\mu_n^{(2)}) + p_1^2 \exp(-\mu_n^{(1)}))] I_n^{(1)} + \alpha_2 [\beta_1 + \beta_2 (p_1^2 \exp(-\mu_n^{(1)}) + p_2^1 \exp(-\mu_n^{(2)}))] I_n^{(2)} + \alpha_3 [\beta_1 + \beta_2 (p_1^3 \exp(-\mu_n^{(1)}) + p_2^3 \exp(-\mu_n^{(2)}))] I_n^{(3)} \quad [6]$$

Para calcular  $p_j^i$ , donde el subíndice  $j$  se refiere a los pigmentos que intervienen a partir de la segunda dispersión, se considera que si  $d_j \gg d_i$  ( $d_i$  es el tamaño medio de partícula del pigmento  $i$ )  $p_j^i = 1$ , si  $d_j \ll d_i$   $p_j^i = 0$  y si  $d_j \approx d_i$   $p_j^i = 1/2$

Nótese el parecido entre las ecuaciones [5] y [6] y la ecuación [2] referente al principio de superposición. Estas ecuaciones se igualan si las expresiones entre corchetes cuadradas tuvieran el valor 1 ( $\beta_2=0$ ). Entonces la absorción provocada por la multidispersión puede verse como un factor de corrección. Por último dado que existen esmaltes que dispersan la luz más que otros, algunos componentes del esmalte se pueden considerar como si fueran un pigmento más acorde a la percepción de la ecuación [3].

Los espectros de luz reflejada se obtiene a través de un Espectrofotómetro Greta Macbeth Color-Eye 7000A con una lámpara de Xenón pulsado. El rango espectral va 360 nm a 750 nm por intervalos de 10 nm con una exactitud de longitud de onda de 0.1 nm. El detector tiene una resolución fotométrica de 16 bits, 0.001 % R y un rango fotométrico de 0% - 200% con un tiempo de medición de 1 s. El área de visión o área en la que se hizo incidir la luz fue de 25.4 mm.

Todas las piezas de pruebas, sobre cuya superficie se midió la luz reflejada, fueron cocidas bajo el mismo ciclo de cocción, de esta manera se minimizan las desviaciones del color producto de las variaciones térmicas. Cada pieza de prueba fue colocada en una balanza Acculab GSI-200 con una capacidad máxima de 200 g y una precisión de ± 0.3 g. La misma fue calibrada en el cero, después se vertió el esmalte sobre la pieza y se volvió a pesar, así se obtuvieron las masas de esmalte vertidas (Tabla I, II, y III). Todas las mezclas de pigmento y esmaltes se realizaron con una cantidad de pigmentos seleccionada de manera anticipada y de un mismo lote para garantizar que las propiedades químicas y granulométricas de los pigmentos sean la misma para todos los experimentos.

El área superficial de cada pigmento *i*, si, se determinó con la ayuda de un analizador de partículas "Mastersize 2000" de Malvern Instruments Ltd., y la respectiva masa, *mi*, se determinó con ayuda de una balanza analítica Ohaus con una precisión de 0.1 mg con una capacidad máxima de 110 g.

Tabla I. VALORES DE LOS VECTORES CIE LAB EN FUNCIÓN DE LA MASA DE ESMALTE POR UNIDAD DE SUPERFICIE M (G/S), DONDE S ES EL ÁREA QUE QUEDA CUBIERTA POR EL ESMALTE CON PIGMENTOS Y EN FUNCIÓN DE LOS VALORES DE LA CONCENTRACIÓN DE PIGMENTOS, C, PARA LOS PIGMENTOS AMARILLO 2441 Y VERDE 3645. PARA UNA MISMA CONCENTRACIÓN DE PIGMENTO SE PREPARARON TRES MUESTRAS CON DIFERENTE MASA DE ESMALTE POR UNIDAD DE SUPERFICIE.

C (g/100 ml)	Amarillo 2441			Verde 3645				
	m (g)	L*	a*	b*	m (g)	L*	a*	b*
1	9.40	83.92	-4.41	19.77	18.16	60.22	-5.66	11.83
1	10.25	84.12	-4.63	20.75	15.19	60.51	-5.74	11.99
1	13.89	84.12	-4.76	21.48	14.54	59.99	-5.75	11.49
2	12.16	83.49	-5.89	28.81	12.39	54.75	-6.74	10.37
2	9.92	83.35	-5.95	30.42	13.39	54.67	-6.69	10.10
2	8.51	83.36	-5.8	28.08	34.13	54.02	-6.65	9.48
4	12.0	82.27	-5.73	44.55	14.79	50.49	-7.47	8.20
4	11.75	82.60	-6.23	43.38	10.13	50.49	-7.56	8.16
4	10.61	82.64	-6.06	44.34	10.72	50.48	-7.56	8.30
8	10.75	80.92	-4.31	54.68	18.74	47.37	-8.31	6.76
8	11.28	80.96	-3.95	55.16	12.18	47.36	-8.34	6.88
8	10.26	81.39	-3.81	55.56	11.13	47.23	-8.27	6.78
16	9.30	79.05	-1.16	61.44	17.73	44.01	-9.27	6.40
16	11.47	78.69	-0.33	61.58	13.44	44.05	-9.32	6.35
16	8.34	79.18	-0.37	62.22	26.18	44.27	-9.75	7.15
24	9.07	77.87	1.18	63.25	25.90	42.40	-10.52	7.46
24	10.44	77.67	1.75	63.04	13.38	42.20	-10.29	7.05
24	13.88	77.49	2.41	62.93	14.36	42.28	-10.27	7.10
32	14.74	76.66	3.52	63.27	12.69	40.98	-10.65	7.24
32	10.76	76.78	3.41	63.75	10.62	41.07	-10.71	7.33
32	31.10	76.47	4.88	63.18	15.15	40.92	-10.53	7.10

Tabla II. VALORES DE LOS VECTORES CIE LAB EN FUNCIÓN DE LA MASA DE ESMALTE POR UNIDAD DE SUPERFICIE M (G/S), DONDE S ES EL ÁREA QUE QUEDA CUBIERTA POR EL ESMALTE CON PIGMENTOS Y EN FUNCIÓN DE LOS VALORES DE LA CONCENTRACIÓN DE PIGMENTOS, C, PARA LOS PIGMENTOS AZUL 2244 Y NEGRO 3741. PARA UNA MISMA CONCENTRACIÓN DE PIGMENTO SE PREPARARON TRES MUESTRAS CON DIFERENTE MASA DE ESMALTE POR UNIDAD DE SUPERFICIE.

C (g/100 ml)	Azul 2244			Negro 3741				
	m (g)	L*	a*	b*	m (g)	L*	a*	b*
1	13.01	64.34	-14.41	-12.04	10.78	44.08	1.19	-1.83
1	8.69	61.99	-14.80	-13.02	13.18	43.72	1.14	-2.00
1	11.00	62.76	-14.22	-12.63	9.50	43.54	1.11	-2.09
2	14.63	54.01	-16.72	-15.41	10.43	36.71	0.89	-1.99
2	10.35	52.90	-16.49	-15.60	11.74	36.09	0.84	-2.08
2	12.99	53.86	-16.72	-15.54	8.88	35.95	0.84	-2.13
4	16.58	46.41	-16.27	-15.86	15.52	31.29	0.47	-1.75
4	11.66	46.13	-16.17	-15.75	9.49	30.87	0.54	-1.58
4	12.65	45.99	-15.86	-15.67	10.47	31.04	0.52	-1.64
8	11.93	40.51	-14.16	-14.73	15.19	28.70	0.28	-1.12
8	10.57	40.47	-14.18	-14.75	11.28	28.73	0.28	-1.04
8	10.10	40.89	-14.64	-14.95	7.53	29.07	0.29	-1.05
16	9.65	37.19	-12.44	-13.49	8.60	28.29	0.19	-0.52
16	13.49	37.17	-12.52	-13.53	12.63	28.19	0.19	-0.60
16	11.80	37.15	-12.58	-13.60	7.44	28.44	0.20	-0.56
24	12.04	35.91	-11.97	-13.08	9.65	28.31	0.17	-0.34
24	9.44	36.11	-11.94	-13.07	13.83	28.68	0.16	-0.53
24	10.44	35.99	-12.11	-13.19	8.19	28.39	0.16	-0.39
32	18.69	35.62	-11.50	-12.69	8.60	28.74	0.17	-0.33
32	11.80		-11.64	-12.81	14.11	28.90	0.12	-0.47
32	14.86	35.35	-11.72	-12.85	10.21	28.73	0.15	-0.34

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Base de datos de pigmentos por separados

Los valores de la concentración de los pigmentos, los de la masa de esmalte vertida y extendida sobre las piezas de pruebas y sus correspondientes vectores *L\**, *a\** y *b\** se muestran en las tablas I, II y III. La figura 1 muestra a manera de ejemplo el espectro correspondiente al pigmento amarillo 2441. En los cálculos se usan los espectros de todos los pigmentos.

En las tablas I, II, y III aparece resaltado la componente o las componentes que caracterizan el color en cuestión. Nótese que el tono correspondiente del color se intensifica con el aumento de la concentración del pigmento para la mayoría de los casos, pero también existe una especie de color secundario asociado con los pigmentos. Por ejemplo, para el pigmento amarillo el vector *b\** crece, pero también *a\** cambia sus valores de manera significativa aunque mucho menor.

Tabla III. VALORES DE LOS VECTORES CIE LAB EN FUNCIÓN DE LA MASA DE ESMALTE POR UNIDAD DE SUPERFICIE  $m$  (g/S), DONDE  $S$  ES EL ÁREA QUE QUEDA CUBIERTA POR EL ESMALTE CON PIGMENTOS Y EN FUNCIÓN DE LOS VALORES DE LA CONCENTRACIÓN DE PIGMENTOS,  $c$ , PARA LOS PIGMENTOS AZUL REGIO OSCURO 9202 Y CAFÉ ROJIZO 6140. PARA UNA MISMA CONCENTRACIÓN DE PIGMENTO SE PREPARARON TRES MUESTRAS CON DIFERENTE MASA DE ESMALTE POR UNIDAD DE SUPERFICIE.

C (g/100 ml)	Azul Regio Oscuro 9202				Café Rojizo 6140			
	m (g)	L*	a*	b*	m (g)	L*	a*	b*
1	8.31	51.14	2.60	-27.72	7.43	53.53	12.00	9.29
1	14.11	46.51	5.05	-28.55	11.71	50.32	11.17	7.40
1	12.06	47.43	4.79	-29.07	7.94	52.61	12.00	8.95
2	9.60	41.06	7.02	-30.59	8.11	44.27	12.63	8.48
2	15.48	39.41	7.53	-29.26	19.39	42.18	10.78	6.64
2	12.60	39.91	7.45	-29.75	11.28	42.45	11.35	7.02
4	9.30	33.63	8.32	-26.31	7.44	36.98	11.31	6.85
4	15.77	33.12	7.55	-24.48	9.51	36.54	10.72	6.43
4	14.72	33.07	7.70	-24.64	15.18	36.53	10.43	6.29
8	14.81	29.55	6.53	-19.01	8.29	33.22	9.76	5.73
8	8.01	29.58	6.56	-19.25	17.92	32.71	9.98	5.99
8	9.49	29.80	6.35	-18.95	7.49	32.89	9.88	5.93
16	11.32	28.20	4.49	-14.22	10.50	31.47	9.18	5.49
16	1.64	28.02	4.46	-14.07	13.90	31.76	9.20	5.41
16	11.73	28.34	4.47	-14.47	8.54	31.76	9.10	5.40
24	9.92	29.07	4.14	-13.75	8.75	31.61	8.88	5.28
24	24.44	28.62	4.26	-14.26	15.51	31.47	9.05	5.48
24	11.39	29.09	4.02	-13.49	10.13	31.72	8.84	5.21
32	8.02	29.06	4.48	-13.92	19.63	31.84	8.98	5.40
32	16.86	29.58	4.58	-14.32	8.68	32.07	8.60	5.04
32	7.25	28.93	4.53	-14.06	10.01	32.08	8.66	5.15

Observando la tabla II, es interesante notar la estabilidad del pigmento azul. Los mayores cambios los experimenta la componente  $L^*$  disminuyendo en la medida que aumenta la concentración de los pigmentos.

Se puede considerar también como parte de la base de datos las dependencias bi-dimensionales de los parámetros  $I_p$  y  $\gamma_n$  en función de la longitud de onda y de la concentración de los pigmentos.

La figura 2 muestra los espectros luminosos y el valor de los vectores  $Lab$  para el mismo tipo de pigmento con diferente granulometría. Se puede observar que el cambio en la coloración es perceptible para el ojo humano.

### 3.2 Principio de superposición

Bajo el principio de superposición la ecuación [2] predice el espectro resultante de las mezclas de dos o más pigmentos. Los coeficientes  $\alpha_i$  expresan la presencia relativa de cada pigmento. Esta relación puede ser respecto a la masa  $\alpha_i = m_i / M_t$ ,

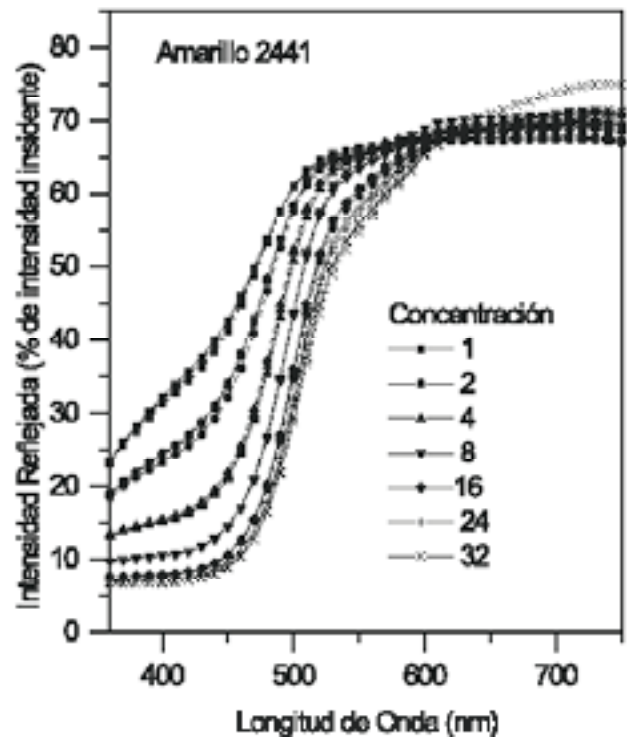


Fig. 1. Dependencia de la intensidad reflejada en función de la longitud de onda (nm) para el pigmento amarillo 2441 considerando varios valores de la concentración.

siendo  $M_t$  la masa total de todos los pigmentos presentes en la mezcla, o respecto a la superficie específica  $\alpha_i = s_i / ST$ , siendo  $ST$  la superficie específica total de todos los pigmentos.

La figura 3 y la Tabla IV muestran la calidad de las predicciones numéricas basadas en la relación de masa y de superficie específica. Como se puede observar, la relación basada en la superficie específica presenta un grado mayor de ajuste con los datos experimentales. Esto es un resultado coherente desde el punto de vista físico ya que mientras mayor sea la superficie específica de los pigmentos, mayor será la probabilidad de interacción de los rayos de luz con el mencionado pigmento. Es decir, un pigmento más fino es más efectivo. Esta misma situación se observa en los espectros de la figura 2. En el resto del trabajo se consideran los coeficientes  $\alpha_i$  como la relación entre las áreas específicas. Nótese en la Tabla IV que existen diferencias entre las mejores predicciones (RSE) y los datos experimentales, dichas diferencias en ocasiones sobrepasan ligeramente la unidad. Esto es un problema ya que el ojo humano percibe cambios en la coloración a partir de diferencias de 0.5. Esta situación se debe fundamentalmente a que no se ha considerado la dispersión que puede provocar el esmalte empleado, el cual no es completamente transparente. Otra posible fuente de error es la imprecisión que pudo haber existido controlando la concentración  $c$  (balanza analítica y probeta milimétrica 100 ml). Sin embargo, podemos considerar los errores cometidos en obtener la concentración  $c$  como despreciables. Las tablas I, II y III muestran que para una misma concentración de pigmento se prepararon tres muestras con diferente masa de esmalte por unidad de superficie  $m$  (g/S), donde  $S$  es el área que quedó finalmente cubierta por el

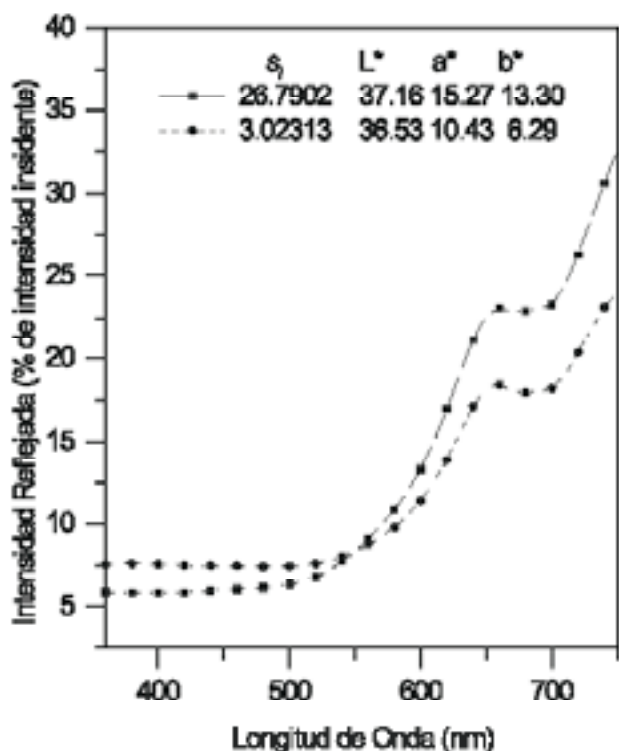


Fig. 2. Comparación entre dos espectro producidos por el mismo pigmento pero con diferente superficie de área específica.

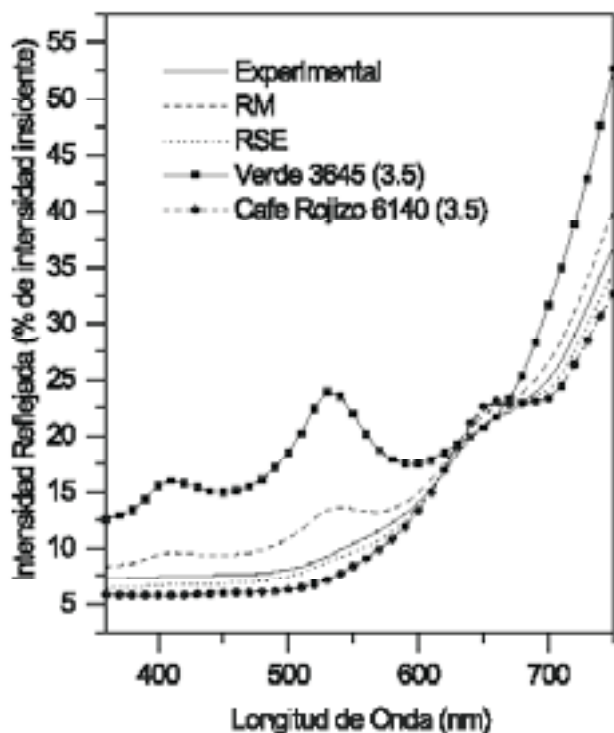


Fig. 3. Espectro de las muestras Verde 3645 (3.5); Café Rojizo (3.5); predicción numérica basada en la relación de masa (RM) y de superficie específica (RSE); y lectura experimental.

TABLA IV. COMPARACIÓN ENTRE LOS VECTORES CIE LAB PARA LOS PIGMENTOS VERDES Y CAFÉ ROJIZO A UNA CONCENTRACIÓN DE 3.5 g/100 ml, SU CORRESPONDIENTE MEZCLA PARA LAS MENCIONADAS CONCENTRACIONES Y SU PREDICCIÓN NUMÉRICA BASADA EN LA RELACIÓN DE MASAS (RM) Y EN LA RELACIÓN DE SUPERFICIE ESPECIFICA (RSE). LOS ESPECTROS CORRESPONDIENTES SON MOSTRADOS EN LA FIGURA 3.

$L^*$	$a^*$	$b^*$	
Experimental	38.81	10.81	11.40
Relación masa	43.43	4.86	10.92
Relación área sup.	38.90	12.24	12.52
Verde (3.5)	51.64	-6.76	9.05
Café Rojizo (3.5)	37.16	15.27	13.30

esmalte con pigmentos. Siempre se uso el mismo aditamento para verter el esmalte, entonces S es igual para todas las muestras. Esta información fue empleada para constituir la base de datos referida a la ecuación [1]. Esta ecuación es valida para predecir espectros respecto a la concentración de un solo pigmento y respecto al gramaje.

La Tabla V muestra las mezclas de pigmentos realizadas para la preparación de diez muestras. La figura 4 muestra los casos 1-4 de las mezclas en los cuales la predicción numérica es aceptable en comparación con los resultados experimentales. Generalmente, los pigmentos que fueron mezclados para estos experimentos los podemos considerar como cercanos en el espectro luminoso. En cambio, para la mayoría de los casos en que se mezclan pigmentos que están distanciados en el espectro las predicciones resultan pésimas. Este fenómeno no se observa en los pigmentos orgánicos. Son ampliamente conocidos los programas para ordenadores que existen en el mercado para la igualación de colores para las pinturas. El fenómeno que marca la diferencia entre los pigmentos orgánicos y los inorgánicos es la multidispersión de la luz presente en estos últimos.

### 3.3 Multidispersión y Absorción

El parámetro  $\beta_1$  se calculó para las diez muestras obtenidas según la Tabla V. Este parámetro se obtiene partiendo de las ecuaciones [5] o [6] según sea el caso. Las magnitudes y se obtienen directamente del experimento, la magnitud es parte de la base de datos y para los cálculos de la figura 5 no se tomó como , sino que se calculó directamente. El aspecto a tener en cuenta es que después de la saturación del color, la dependencia de h no existe. Sabiendo que  $\beta_1 + \beta_2 = 1$ , la incógnita es  $\beta_1$ . Observando las dependencias obtenidas para  $\beta_1$ , de forma general, se distinguen dos grupos, el primero definido por las muestras 1-5 donde se tiene que los valores de  $\beta_1$  oscilan alrededor de 1 (como ya fue mencionado esto significa que el principio de superposición por si solo es capaz de explicar la formación del color). El segundo por las 6-10. Las muestras 1-5 corresponden a mezclas de pigmentos con longitudes de onda cercana y el segundo grupo corresponde a longitudes de onda lejanas. Entonces podemos notar que el parámetro  $\beta_1$  registra el mencionado hecho respecto a las longitudes de onda características de los pigmentos. La figura

TABLA V. MUESTRAS ENUMERADAS ELABORADAS A PARTIR DE LAS MEZCLAS DE PIGMENTOS. ENTRE PARÉNTESIS SE SEÑALA LA CONCENTRACIÓN DEL PIGMENTO EN LA MEZCLA.

Muestra	Combinación de pigmentos
1	Azul Regio Oscuro (7.5) Verde (2.5)
2	Azul Regio Oscuro (9.0) Negro (1.0)
3	Azul Regio Oscuro (7.5) Azul (2.5)
4	Azul Regio Oscuro (5.0) Verde (5.0)
5	Café Rojizo (2.0) Azul (2.0)
6	Amarillo (2.0) Café Rojizo (2.0) Azul (2.0)
7	Amarillo (2.0) Café Rojizo (2.0)
8	Amarillo (7.5) Café Rojizo (10.5)
9	Amarillo (16) Negro (0.5)
10	Amarillo (2) Azul (2)

5 muestra el parámetro  $\beta_1$  para dos casos representativos. Arbitrariamente escogimos una de las dependencias de  $\beta_1$  del grupo 2 y la misma es substituida en la ecuación [5] para obtener los restantes espectros. Las figuras 6 y 7 muestran dos ejemplo representativos de la comparación entre las curvas experimentales, la obtenida considerando la superposición y la obtenida considerando la extinción de la manera que se acaba de explicar. Como se puede observar en ambas figuras y como ya fue mencionado, cuando las longitudes de onda características de los pigmentos están distantes en el espectro existe una gran diferencia entre el espectro predicho por superposición y el experimental. Tener en cuenta la ecuación [3] mejora considerablemente las predicciones pero la calidad de las mismas no es lo suficientemente aceptable como para que el ojo humano no sea capaz de distinguir la diferencia.

De los estudios anteriores se puede deducir que la superposición por si sola no es capaz de explicar la formación del color en los esmaltes cerámicos. La absorción provocada por la multidispersión juega también un papel importante. Es decir, la extinción de la luz provocada por las partículas, sean pigmentos o fases del esmalte, es un fenómeno importante a tener en cuenta. De la literatura (8- 12) se puede aprender que la extinción de la luz es un fenómeno altamente dependiente de la distribución de tamaño de partícula, del tamaño medio, de la morfología de las mismas y de la composición química. Entonces, incluir tantos parámetros en la ecuación [3] es una tarea fuera del alcance del presente trabajo, que necesita ser desarrollado.

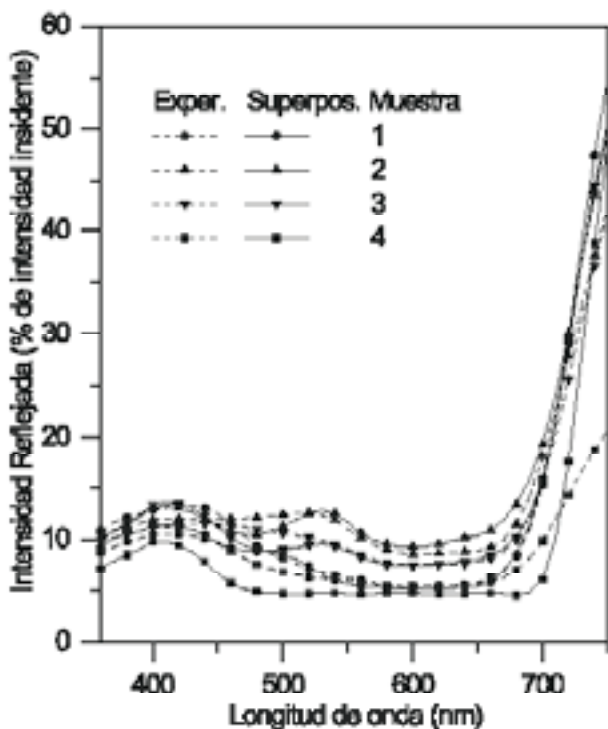


Fig. 4. Comparación entre el espectro predicho numéricamente como resultado del principio de superposición (línea continua) y los resultados experimentales (línea discontinua) para las mezclas Azul Regio Oscuro (c=7.5) y Verde (2.5); Azul Regio Oscuro (9) y Negro (1); Azul Regio Oscuro (7.5) y Azul (2.5); y Azul Regio Oscuro (5.0) y Verde (5.0) que corresponde a los casos 1-4 de la tabla V.

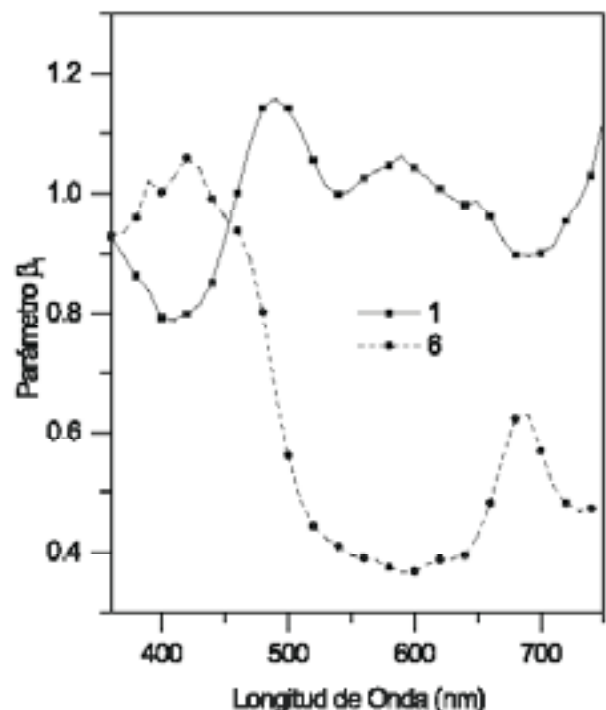


Fig. 5. Dependencia del parámetro  $\beta_1$  en función de la longitud de onda para las diez muestras estudiadas que se enumeran en la tabla V.

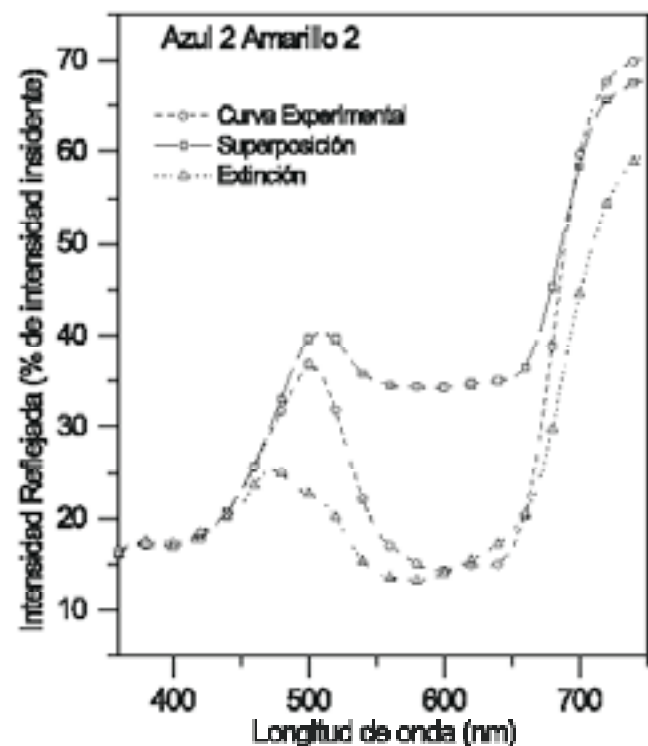
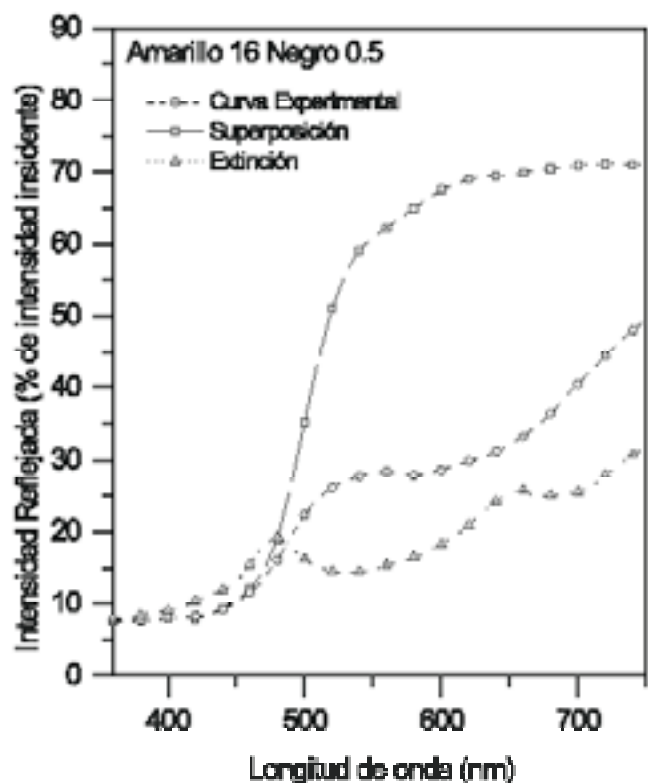


Fig. 6. Comparación entre el espectro predicho numéricamente como resultado del principio de superposición, los predicho teniendo en cuenta la extinción y los resultados experimentales para las mezclas Amarillo (2.0) Café Rojizo (2.0) Azul (2.0), Amarillo (2.0) Café Rojizo (2.0), Amarillo (16) Negro (0.5) y Amarillo (2) Azul (2) que corresponden a las muestras 6, 7, 9 y 10 de la tabla V. La dependencia del parámetro  $\beta_1$  escogida fue la de la muestra 8, Amarillo (7.5) Café Rojizo (10.5).

#### 4. CONCLUSIONES

El cuadro físico de la coloración de los esmaltes cerámicos incluye los fenómenos de multidispersión, absorción de la energía y superposición. La combinación de multidispersión y absorción se conoce como extinción de la luz. Estos fenómenos a su vez son fuertemente dependientes de la granulometría y la composición química.

Se puede afirmar que cuando la coloración de una mezcla esta solo gobernada por el principio de superposición, las operaciones con los vectores del sistema CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) por si sola deben ser capaces de predecir la coloración resultante. La presencia de los fenómenos de multidispersión y absorción conduce a trabajar con cada una de las componentes del espectro luminoso. A partir del espectro resultante se pueden calcular los vectores CIE en caso de ser necesario.

En cualquier modelo numérico que prediga la coloración de los esmaltes cerámicos debe estar incluida la información concerniente a la distribución de tamaño de partícula y la morfología de las mismas. Por último destacamos este hecho ya que representa la mayor dificultad de todas.

#### AGRADECIMIENTOS

De esta forma agradecemos a Internacional de Cerámica S.A. de C.V. (Interceramic) por su apoyo en el desarrollo de este proyecto.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. "DCMA Classification and chemical description of the mixed metal oxide inorganic colored pigments", 2a ed., "Metal oxides and ceramics colors subcommittee. Dry color manufacturer's Assn." Washington DC (1982).
2. E.J. Pawlicki ; E. Saad , "Color matching in ceramic glaze systems", Ceram. Eng. Sci. Proc., No. 15, 1, p. 239-248, (1994)
3. "Tecnología Cerámica: le materie prime", Vol. I, G.P. Emiliani y F. Corbara eds., Ed. G. Editoriale Faenza Editrice, Faenza (Italia), p. 155, (1999).
4. F. Ferrando, J.C. Orta, A. Moreno, V. Sanz, M.J. Orts, y R. de Lemus. Desarrollo de color y aparición de tonalidades en piezas de pavimento extruido esmaltado, tipo rústico. Bol. Soc. Esp. Ceram. V, 38 [6] 471-476 (1998)
5. D.A. Earl y D.E. Clark. Influencia de la composición de la frita sobre el desarrollo del color con el pigmento de circón en esmaltes de monococción rápida. Proceedings Qualicer 2000. Castellón España (2000)
6. D.A. Earl y D.E. Clark. Effects of glass frit oxides on crystallization and zircon pigment dissolution in whiteware coatings. J. Am. Ceram. Soc., 83 [9] 2170-76 (2000).
7. I. Nakai, C. Numako, H. Hosono y K. Yamasaki. Origin of the red color of satsuma Koper-rubby glass as determined by EXAFS and optical absorption spectroscopy. J. Am. Ceram. Soc., 82 [3] 689-95 (1999).
8. E.S. Thiele y R.H. French. Light-scattering properties of representative, morphological rutile titania particles studied using a finite-element method. J. Am. Ceram. Soc., 81 [3] 469-79 (1998).
9. E.S. Thiele y R.H. French. Computation of light scattering by anisotropic spheres of rutile titania. Adv. Mater. 10 No. 15 1271-1276 1998
10. P. Escribano, J. B. Carda, E. Cordoncillo. Esmaltes y Pigmentos Cerámicos. Enciclopedia cerámica Tomo I Faenza Editrice Iberica, S.L. 2001.
11. C.F. Bohren. D.R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, Inc. 1983.
12. R. Apetz y M.P.B. van Bruggen. Transparent alumina: A light-scattering model. J. Am. Ceram. Soc., 86 [3] 480-86 (2003).

Recibido: 12-09-03  
Aceptado: 23-11-04