

Tema 9. Pigmentos cerámicos

¿Qué es un pigmento cerámico ?

Es un material cerámico monofásico y particulado, que contiene especies químicas cromóforas y que cumple dos requerimientos básicos

Es estable a altas temperaturas

Es estable en medios agresivos (vidrios fundidos)

¡Estos productos deben mantener en el producto final una intensidad de color adecuada !

La forma de utilización de estos productos es mediante dispersión en un medio (vehículo) y posterior aplicación en el producto

El producto final, después del procesado adecuado, contiene una dispersión de partículas coloreadas tan pequeñas y próximas que generan la sensación, en el ojo humano, de continuidad del color

¡Una diferencia importante con otros materiales cerámicos es su utilización como materiales particulados!

Teorías (formalismos) que permiten explicar el color

Existen varias teorías que explican el color

Teoría del campo cristalino

Teoría del orbital molecular

Teoría de bandas

Efectos ópticos

La **teoría del campo cristalino** nos permite explicar el color en compuestos iónicos, que contienen cationes de metales de transición y/o tierras raras con electrones desapareados

Un catión con una configuración electrónica determinada genera una serie de niveles de energía (cuantización de la energía)

Al incidir radiación electromagnética se produce la absorción de energía produciendo el color la radiación no absorbida

El cálculo de los niveles de energía para un catión es complejo y depende de

La valencia (estado de oxidación)

La simetría del entorno del ión (poliedro de coordinación)

La fuerza del campo cristalino (naturaleza y fuerza del enlace)

Coloraciones originadas por el catión Cr^{+3} en tres gemas: rubí, esmeralda y alejandrita

Las coloraciones son roja, azul verdoso y verde-azul o roja (verde a la luz del día y roja a la luz artificial), respectivamente

En las tres estructuras el Cr^{+3} está en coordinación octaédrica de aniones óxido

Las distancias de enlace $Al^{+3}(Cr^{+3})-O^{-2}$ son similares

Las fuerzas de enlace son diferentes

¡El hecho que el ojo humano perciba una coloración u otra en función de la distribución energética de la radiación incidente se denomina Efecto Alejandrita!

Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos

Los pigmentos cerámicos se pueden clasificar en función de distintas características, tales como su color, composición, naturaleza, mecanismo de formación,...

Es la **estructura de la fase cristalina** que constituye el pigmento cerámico la característica por la que se clasifican actualmente los pigmentos cerámicos

| | |
|---------|---|
| | I. Baddeleyite |
| 1-01-4 | Zirconium vanadium yellow baddeleyite |
| | II. Borate |
| 2-02-1 | Cobalt magnesium red-blue borate |
| | III. Corundum-hematite |
| 3-03-5 | Chrome alumina pink corundum |
| 3-04-5 | Manganese alumina pink corundum |
| 3-05-3 | Chromium green-black hematite |
| 3-06-7 | Iron brown hematite |
| | IV. Garnet |
| 4-07-3 | Victoria green garnet |
| | V. Olivine |
| 5-08-2 | Cobalt silicate blue olivine |
| 5-45-3 | Nickel silicate green olivine |
| | VI. Periclase |
| 6-09-8 | Cobalt nickel gray periclase |
| | VII. Phenacite |
| 7-10-2 | Cobalt zinc silicate blue phenacite |
| | VIII. Phosphate |
| 8-11-1 | Cobalt violet phosphate |
| 8-12-1 | Cobalt lithium violet phosphate |
| | IX. Priderite |
| 9-13-4 | Nickel barium titanium primrose priderite |
| | X. Pyrochlore |
| 10-14-4 | Lead antimonate yellow pyrochlore |
| | XI. Rutile-cassiterite |
| 11-15-4 | Nickel antimony titanium yellow rutile |
| 11-16-4 | Nickel niobium titanium yellow rutile |
| 11-17-6 | Chrome antimony titanium buff rutile |
| 11-18-6 | Chrome niobium titanium buff rutile |
| 11-19-6 | Chrome tungsten titanium buff rutile |
| 11-20-6 | Manganese antimony titanium buff rutile |
| 11-21-8 | Titanium vanadium antimony gray rutile |
| 11-22-4 | Tin vanadium yellow cassiterite |
| 11-23-5 | Chrome tin orchid cassiterite |
| 11-24-8 | Tin antimony gray cassiterite |
| 11-46-7 | Manganese chrome antimony titanium brown rutile |
| 11-47-7 | Manganese niobium titanium brown rutile |
| | XII. Sphece |
| 12-25-5 | Chrome tin pink sphece |
| | XIII. Spinel |
| 13-26-2 | Cobalt aluminat blue spinel |
| 13-27-2 | Cobalt tin blue-gray spinel |
| 13-28-2 | Cobalt zinc aluminat blue spinel |
| 13-29-2 | Cobalt chromite blue-green spinel |
| 13-30-3 | Cobalt chromite green spinel |
| 13-31-3 | Cobalt titanate green spinel |
| 13-32-5 | Chrome alumina pink spinel |
| 13-33-7 | Iron chromite brown spinel |
| 13-34-7 | Iron titanium brown spinel |
| 13-35-7 | Nickel ferrite brown spinel |
| 13-36-7 | Zinc ferrite brown spinel |
| 13-37-7 | Zinc iron chromite brown spinel |
| 13-38-9 | Copper chromite black spinel |
| 13-39-9 | Iron cobalt black spinel |
| 13-40-9 | Iron cobalt chromite black spinel |
| 13-41-9 | Manganese ferrite black spinel |
| 13-48-7 | Chrome iron manganese brown spinel |
| 13-49-2 | Cobalt tin alumina blue spinel |
| 13-50-9 | Chrome iron nickel black spinel |
| 13-51-7 | Chrome manganese zinc brown spinel |
| | XIV. Zircon |
| 14-42-2 | Zirconium vanadium blue zircon |
| 14-43-4 | Zirconium praseodymium yellow zircon |
| 14-44-5 | Zirconium iron pink zircon |

En general los pigmentos cerámicos actuales, en fabricación industrial, se encuentran incluidos en una de las 14 clases o estructuras

Son de destacar las siguientes observaciones

Los pigmentos de cada clase se nombran indicando el color y la composición básica

La estructura espínela es la que más pigmentos incluye cubriendo buena parte de la paleta de color

Azul, verde, marrón y negro

Los pigmentos basados en la estructura de circón son muy utilizados

¿Por qué la estructura espínela permite obtener tantos pigmentos?

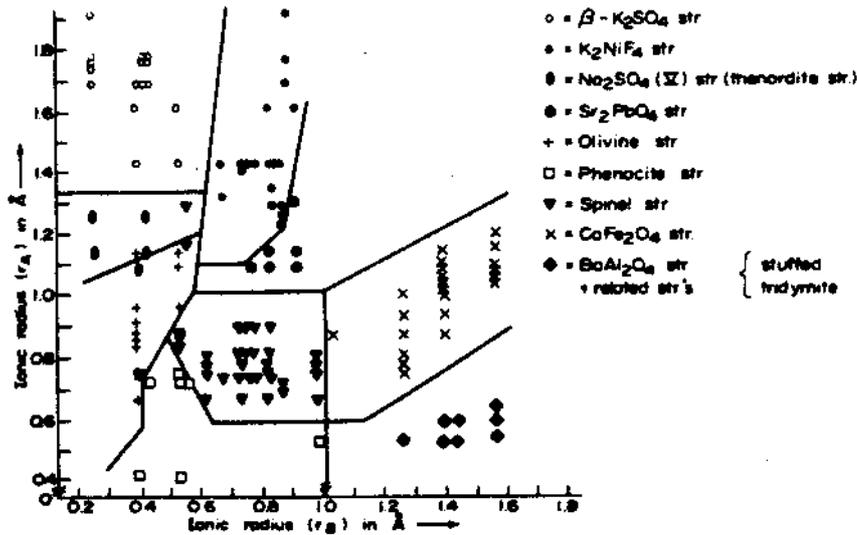
Por las **características de la estructura espínela**

Se trata de un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones óxido con cationes ocupando los huecos octaédricos y tetraédricos

Por las **características cristaloquímicas de los cationes** de la primera serie de transición y otros cationes como Al^{+3} y Sn^{+4}

Estos cationes tienen radios iónicos comprendidos entre 0.5 y 1.0 Å, adecuados para ocupar los huecos intersticiales octaédricos y tetraédricos

Esto queda perfectamente reflejado en el **mapa de campo estructural** de la estequiometría A_2BO_4



Structure field map for A_3BO_4 compounds
(from Ref. 2, p. 76; used by permission).

Etapas específicas del procesamiento industrial

Los pigmentos cerámicos son materiales monofásicos que se utilizan en polvo dispersándolos en un medio

Además de las **etapas generales** del procesamiento de materiales cerámicos

Mezclado y molturación de las materias primas

Secado

Tratamiento térmico

Se introducen **etapas específicas** para mantener la homogeneidad del polvo y las características cromáticas

Molturando el producto final

Lavando para eliminar los componentes no reaccionados solubles

Factores a considerar en la selección de pigmentos cerámicos

Son varios los factores que deben considerarse en la selección de uno o varios pigmentos para un determinado producto

Estabilidad en el procesado

Se refiere a las condiciones de procesado que debe experimentar durante la aplicación y el consiguiente procesado del producto

El pigmento se puede aplicar en cinco formas distintas

En masa

Debe ser estable en la cocción del soporte, entre 1225 y 1300 °C

Engobe

Debe ser estable a las mismas temperaturas

Además, debe resistir la corrosión del fundente utilizado en la adhesión a la pieza cruda

Bajo vidriado

Debe ser estable a la cocción de maduración (desarrollo) del esmalte, entre 1000 °C y 1200 °C

En el vidriado

Estabilidad similar a el caso anterior

Sobre vidriado

Deben ser estables a la cocción de decoración (tercera cocción), por debajo de 800 °C

Paleta de colores

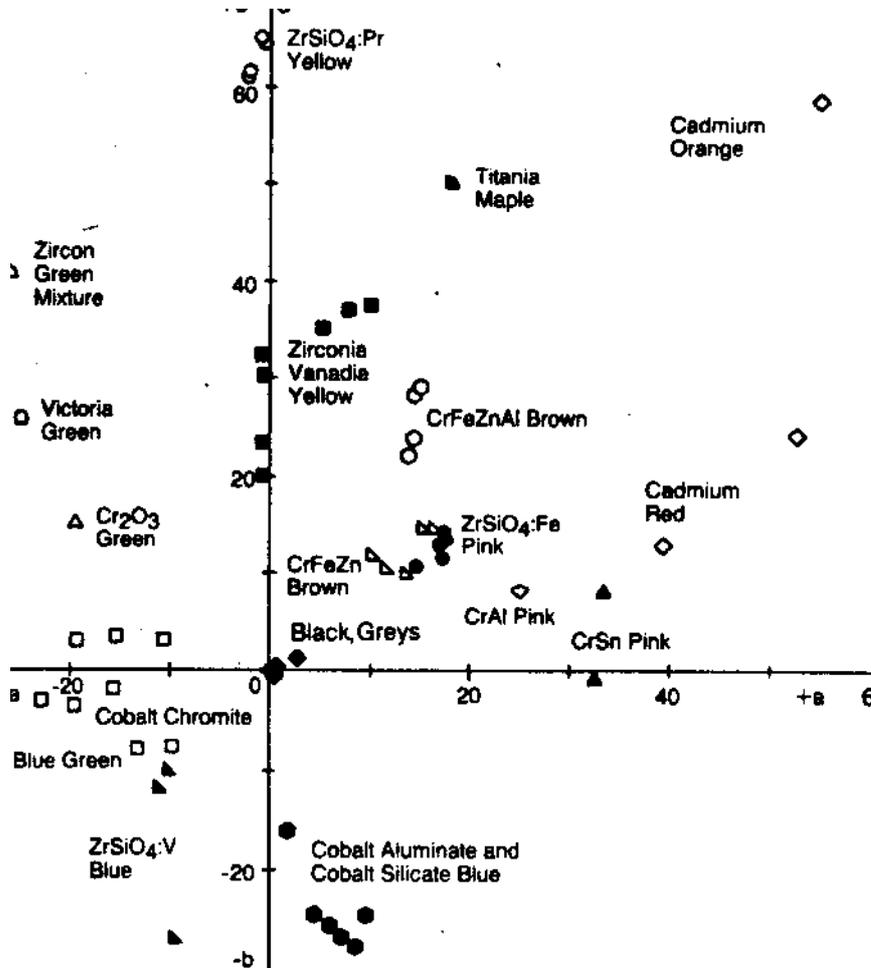
La pureza del color es de extraordinaria importancia

Las características del color vienen determinadas por las coordenadas cromáticas **(diagrama cromático CIELAB)**

En el diagrama los blancos, grises y negros se encuentran agrupados en el origen diferenciándose en **luminosidad (L)**

La coordenada a es una medida del verde -a al rojo +a

La coordenada b es una medida del azul -b al amarillo +b



g. 1. CIELAB chroma diagram showing the major ceramic pigments.

Uniformidad y reproducibilidad

La obtención de los pigmentos cerámicos se hace mediante reacciones en estado sólido que difícilmente alcanzan el equilibrio

La reproducción exacta de las características cromáticas en diferentes partidas es difícil

Hay pigmentos especialmente sensibles a detalles de aplicación de vidriados y marcha de cocción

Tamaño de partícula

El intervalo de tamaño de partícula medio es de 1 a 10 μm

El tamaño de partícula óptimo vendrá determinado por

La disolución de partículas muy pequeñas

La aglomeración de partículas con tamaño de partícula pequeño

Compatibilidad

El pigmento se encuentra en un sistema constituido por varios componentes, por lo que en el procesado debe ser compatible con

Vidriado

Opacificante

Aditivos

Otros colores (pigmentos)

Conceptos y palabras clave

Sistemas pigmentantes cerámicos (pigmentos cerámicos): Son fases cristalinas coloreadas (cromóforas), que dispersas en una matriz imparten su color. Como características fundamentales de estos materiales destacan, el mantener su fuerza colorante al someterlos a las altas temperaturas y a los ambientes corrosivos que se encuentran en el proceso de cocción.

Origen del color : Se requieren cuatro teorías físicas distintas para explicar los procesos mediante los que constituyentes intrínsecos, impurezas, defectos y estructuras cristalinas, producen el efecto visual denominado color. Estos cuatro formalismos son necesarios ya que cada uno proporciona ideas en situaciones específicas que no se obtienen de las otras teorías.

Formalismo del campo cristalino : Esta teoría explica bien el color principalmente en cristales iónicos que contienen electrones desapareados, siendo dicho color originado por elementos (cationes) con capas d parcialmente llenas, tales como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, o por elementos (cationes) con capas f parcialmente llenas, tales como lantanidos y actínidos.

Formalismo del orbital molecular : Esta teoría se aplica a diferentes tipos de situaciones en las que los electrones involucrados no están simplemente localizados sobre átomos o iones, como en el caso anterior, sino que deben considerarse presentes en orbitales multicéntricos.

Formalismo de la teoría de bandas : Las dos teorías anteriores se aplican a electrones localizados sobre iones y sobre grupos de átomos (campo cristalino y orbital molecular, respectivamente). La teoría de bandas trata los electrones como perteneciendo al cristal en su conjunto.

Color originado por efectos ópticos : En este caso los electrones no están involucrados en la generación del color, originándose en efectos ópticos tales como : refracción, dispersión, interferencia y difracción.

Atributos del color : El color puede definirse por tres atributos o datos físicos que sirven para caracterizarlo, que son : Una longitud de onda dominante a la que puede ser atribuida el nombre correspondiente del color del espectro, al que se le denomina “tono”;

El “factor de pureza o saturación”, que viene a ser la medida de la proximidad del color que se estudia al de máxima saturación, que es el espectral, y su relación con el blanco ;

El “factor de luminancia, luminosidad o claridad” que nos da la cantidad de luz transmitida o reflejada.

Sistemas tricromáticos : Según la hipótesis de la teoría tricromática, la retina del ojo humano debe poseer receptores de color de tres clases, sensibles al rojo, al verde y al azul. Estos tres colores primarios son básicos en la expresión de la medida del color.

Clasificación de los pigmentos cerámicos : La clasificación de pigmentos cerámicos se basa en la estructura, de manera que cada grupo específico de pigmentos se caracteriza por una estructura cristalina concreta. Cada pigmento concreto puede abarcar un intervalo en la concentración de sus óxidos constituyentes y dopantes (en pequeños contenidos), que pueden ser alojados en la red cristalina huésped que constituye la fase.

Fabricación de pigmentos cerámicos : El procesado de los pigmentos cerámicos es el genérico de los productos cerámicos, aunque como peculiaridad hay que destacar que se trata de materiales particulados. Es decir, que se trata de obtener materiales lo menos sinterizados posible. Las etapas del procesado serán : mezcla y molturación de materias primas, secado, cocción, molienda, lavado para eliminar las sales solubles y secado.

Factores en la selección de pigmentos cerámicos : Son varios los factores que deben considerarse en la selección de uno o varios pigmentos para una determinada aplicación cerámica. Así, las condiciones de procesado, la extensión y pureza del color requerido y la compatibilidad con los demás componentes del material cerámico son determinantes en la elección del tipo de pigmento cerámico.