

1  
Lej.



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

PIGMENTOS IRIDISCENTES

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A

MARTHA CECILIA AGUEROS ZUÑIGA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1988



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

## PAG.

Dedicatorias	
Introducción	1
CAPITULO I GENERALIDADES.	
1.1 Antecedentes históricos	5
1.2 Teoría del color	8
1.2.1 Color producido por absorción	13
1.2.2 Efectos de color producidos por reflexión e interferencia selectiva	15
1.3 Características	16
1.3.1 Tipos de lustres	17
CAPITULO II SELECCION DE PROCEDIMIENTO	
2.1 Métodos de obtención	22
2.1.1 Molido	23
2.1.2 Calcinación	25
2.1.3 Molienda	28
2.1.4 Lavado	29
2.2 Métodos de aplicación	30
2.2.1 Aplicación por aspersión	31
2.2.2 Aplicación por inmersión	32
2.2.3 Aplicación con brocha	33

2.2.4 Esmaltado por baño	34
2.2.5 Esmaltado tipo Mayólica	35
2.3 Método de horneo	36
2.3.1 Atmósfera oxidante	37
2.3.2 Atmósfera reductora	38
2.3.3 Recomendaciones sobre el quemado	40

### CAPITULO III MATERIALES Y METODOS

3.1 Materias primas	43
---------------------	----

### CAPITULO IV PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Formulaci3n de muestras	79
4.2 Preparaci3n de muestras	90
4.3 Aplicaci3n de pigmentos	93
4.4 Resultados	94

### CAPITULO V ANALISIS

5.1 Difracci3n de rayos X	98
5.1.1 M3todos de difracci3n de rayos X	100
5.1.2 Medici3n de la difracci3n de rayos X	101
5.1.3 Interpretaci3n de patrones de difracci3n	102
5.2 Diagramas de fase en cer3mica	104

5.2.1	Sistemas de un componente	104
5.2.2	Sistemas binarios o de dos componentes	105
5.2.3	Sistemas ternarios o de tres componentes	108
5.2.4	Sistemas cuaternarios o multicomponentes	110
5.2.5	Métodos experimentales para la determinación de diagramas de equilibrio	111
5.2.6	Importancia de los diagramas de fase en estu dios cerámicos	114

## CAPITULO VI

Conclusiones	119
--------------	-----

## CAPITULO VII

Bibliografía	122
--------------	-----

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION.

El uso de los pigmentos iridiscentes resulta de gran interés dada la belleza y originalidad con que se ven dotadas las piezas decoradas con ellos.

El objetivo del presente estudio radica precisamente en la búsqueda de métodos de preparación simples, que además requieran solo de materiales disponibles en el país.

Para lograr el objetivo así planteado, se parte de una revisión de los conceptos básicos y antecedentes históricos que ubican el problema y sientan bases para desarrollar el estudio.

En el segundo capítulo se describen los métodos de obtención y aplicación de pigmentos, con lo que se elige el camino más recomendable a seguir.

La descripción y utilización de materias primas y el método definido, permiten la realización en el laboratorio de las formulaciones proyectadas, y mediante la validación de las pruebas ensayadas se obtienen finalmente los lustres más convenientes tanto por su belleza, como por su reproducibilidad.

Se hace mención de los métodos de análisis más usuales en la determinación de propiedades del pigmento.



## CAPITULO I

### GENERALIDADES

## I GENERALIDADES.

Las características inherentes al ser humano lo llevan a conceptos que le permiten una apreciación diferente del medio ambiente que lo rodea y de los objetos que en él se encuentran, así por ejemplo, no sólo busca el beneficio de sus utensilios, sino además una presentación agradable a sus sentidos.

En este aspecto, al necesitar de un recipiente para beber agua, no basta con una vasija que cumpla con este fin, además la dota de una forma específica, de color y figuras decorativas. Esta característica implícita en el ser humano de cualquier época crea la necesidad de contar con colores aplicables a sus objetos para dotarlos de belleza, además de su utilidad intrínseca.

### 1.1 ANTECEDENTES HISTORICOS.

El arte de fabricar utensilios de arcilla es uno de los más antiguos en la historia de la humanidad, pues se conocen restos de piezas de barro cocido que datan del período neolítico, período prehistórico que se desarrolló después del mesolítico y ya en la época geológica actual. Se originó

hace aproximadamente unos 8000 años.

Cuando la materia prima fundamental (arcilla) era muy tosca se bruñía con una herramienta adecuada de piedra. Cuando el color de los cacharros no era el esperado, se mejoraba fácilmente por medio de una capa delgada de arcilla fina coloreada, llamada engobe. Esta clase de pintura se emplea aún en nuestros días.

La elección de arcillas con alto contenido de fierro, que por esta razón dan tonos rojos al calcinarse, condujo a los primeros adornos coloreados sobre el cacharro.

Un adelanto notable fue la modificación conciente del color del engobe por adición premeditada de sustancias colorantes, como ocre, bol rojo, etc. Sin embargo, entre estas etapas del desarrollo transcurrieron largos períodos hasta que se llegó a la aplicación de vidriados, cuya aparición data del siglo VIII en Egipto.

El barniz o vidriado originario de plomo (silicato de plomo, silicato aluminico-plúmbico, silicato plúmbico alcalino, etc.) al parecer fue conocido tanto en Egipto como en los países del Eufrates. En el imperio de Babilonia se empleaban barnices especialmente resistentes y sobre todo sin plomo, con o sin adición de óxido de estaño que los hacía

opacos como lo muestran los frecuentes hallazgos de alfarería de la antigua Babilonia.

Los egipcios desarrollaron un método simple para la obtención de lustres, basado en una mezcla de metales, arcilla, carbón y cola que aplicaban sobre cristalería blanca y opaca quemándola a baja temperatura, aún hoy se conservan algunas baldosas, tazones, trastos y utensilios de trabajo decoradas con lustres de diferentes tonos y colores obtenidos bajo este procedimiento.

La técnica desarrollada en Egipto se extendió hacia la Mesopotamia, y de ahí hasta Irán y Afganistán durante los siglos IX al XI, aunque no con la misma calidad que en su lugar de origen.

La extinción en el uso de los lustres durante los siglos XI al XV es desconocida, contrariamente a la notoriedad alcanzada por los artículos de Mayólica hechos en Gubbio Italia entre 1520 y 1560, de los cuales destacaron los lustres oro y rubí, cuyo proceso de obtención es aún conocido.

Durante el transcurso de los siglos XVI al XVIII se puso poca atención a los lustres manteniendo su desarrollo en una etapa de aletargamiento, de la cual fue rescatada en gran parte por Richard Frand, un alfarero de Brislington In

glaterra el cual obtuvo el primer lustre de cobre inglés que más tarde se empleó para alfarería barata.

Utilizando técnicas mejoradas los ceramistas decoraban sus trabajos con lustres de oro puro, plata y otros metales, es en este momento cuando la obtención de los lustres llegó a ser un arte refinado, al hacer sumamente difícil distinguir entre un juego de te hecho de plata esterlina y uno decorado con lustre plateado.

Los lustres actualmente se utilizan para aplicar por completo sobre las piezas de alfarería a las que posteriormente se adiciona flores, follaje y diferentes diseños, y más extremamente en combinación con pigmentos o engobes coloreados.

## 1.2 TEORIA DEL COLOR.

El medio por el cual se determina la existencia de los colores es el sentido de la vista, por lo que el color es una percepción visual identificable y diferenciable por el ojo humano, esta percepción es un rango pequeño de la serie de ondas electromagnéticas, al cual se le conoce comunmente como luz.

La luz es un campo de longitudes de onda, cada una de las cuales aparece como un color diferente, cuando el ojo recibe todas las longitudes de onda, como en el caso de la luz solar, la sensación provocada se denomina "luz blanca".

Un objeto es percibido cuando la luz incidente sobre él se refleja en el ojo, si la luz blanca que incide sobre el objeto se descompone de alguna manera, de tal forma que no todas las longitudes de onda se transmitan al ojo, el objeto aparecerá coloreado.

A continuación se indican los medios principales por los cuales la luz blanca se descompone de tal forma que la luz resultante aparece coloreada, en cada caso el color resultante depende de la composición espectral de la luz original. Dado que la luz solar y las diferentes formas de luz artificial no están formadas por las mismas longitudes de onda queda un residuo diferente en cada caso, y así el color que se ve no es el mismo.

**POR ABSORCION.** Ciertas longitudes de onda dadas tienen exactamente la energía precisa para ocasionar un cambio de nivel energético de los electrones de la sustancia, por tanto, éstas son absorbidas y el resto se transmite. El color observado depende de la longitud de recorrido del ra-

yo de luz a través de la sustancia absorbente, es decir si el espesor es transparente, si el tamaño de partículas es pequeño, etc.

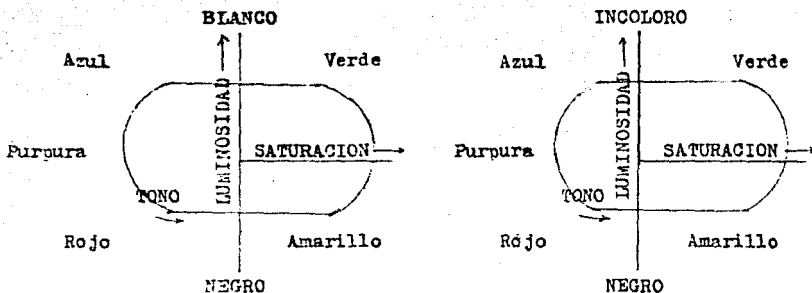
**POR REFLEXION.** En ciertas superficies opacas se produce una reflexión selectiva que depende del índice de refracción y del coeficiente de extinción.

**POR DISPERSION Y DIFRACCION.** Se produce dispersión y difracción cuando estén presentes partículas muy pequeñas si su radio es del mismo orden que la longitud de onda de la luz, un ejemplo son las partículas coloidales. Las partículas dispersan la luz de diferente longitud de onda en grados variables de tal forma que las ondas rojas más largas se transmiten y las azules más cortas, se dispersan.

**POR INTERFERENCIA.** La luz reflejada por dos superficies muy ligeramente separadas queda defasada y presenta colores de interferencia.

Las dimensiones de sólidos que representan la percepción del color de los objetos se esquematiza en la figura 1.

La luminosidad se representa por la distancia sobre la línea de base, el tono por el ángulo descrito alrededor del eje central negro-gris-blanco, y la saturación por la distancia a partir del eje.



Sólido de color para superficies opacas.

Sólido de color para volúmenes transparentes.

FIGURA 1

La causa más corriente del color es la absorción, pero las causas restantes desempeñan también un papel no menos importante en ciertos tipos de aplicaciones especiales.

La definición y medida real del color es compleja y difícil para el ceramista, uno de los aspectos principales es el aspecto percibido del color el cual implica tres magnitudes:

- 1.- Luminosidad. Por comparación con una serie completa de grises que abarca del negro al blanco.
- 2.- Tonalidad. El ojo humano puede detectar 150 tonalida-



des en el espectro y una veintena de tonos más pueden obtenerse mezclando los dos casos extremos, es decir, el rojo y el violeta.

3.- Saturación o tinte. La proporción en que la tonalidad esta diluida con blanco.

La luminosidad se determina por la cantidad de luz recibida por el ojo, la tonalidad por la longitud de onda o combinaciones de longitudes de onda, la saturación por la magnitud de alteración que ha sufrido la luz blanca.

La percepción e identificación visual de los colores se hace difícil por varios factores, en primer lugar, el color que se ve es relativo y depende del área coloreada y de sus alrededores, por ejemplo un objeto gris se verá gris claro cuando se coloque sobre un fondo negro, pero gris oscuro si se observa contra un fondo blanco. En segundo lugar, la mayoría de los colores comunes son mezclas de colores espectrales puros, en una luz dada, puede conseguirse una misma sensación de color mediante mezclas espectrales distintas, pero cuando se examinan bajo una luz diferente dichas mezclas, ya no coinciden sus colores. Por esto deben considerarse con cuidado las limitaciones de cualquier instrumento de medida o comparación del color.

### 1.2.1 COLOR PRODUCIDO POR ABSORCION.

La absorción de ciertas ondas electromagnéticas por átomo o grupo de átomos es de una importancia capital en los fenómenos de color.

El átomo está constituido por un núcleo pequeño, pesado y con cargas positivas rodeado por una nube de electrones ligeros, cargados negativamente. Estos últimos se distribuyen en una serie de niveles de energía y por absorción de energía pueden desplazarse a un nivel superior de energía que se encuentra vacante. La energía luminosa existe en forma de cuantos que son el producto de  $h$ , constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia, para cambiar de nivel energético un electrón absorbe la totalidad de un cuanto.

Al igual que la diferencia de energía entre niveles está fijada para cualquier átomo, del mismo modo está determinada la longitud de onda del cuanto de luz absorbido, la mayoría de estas transiciones electrónicas requieren una gran cantidad de energía y pueden lograrse solamente con las ondas de alta frecuencia de la región ultravioleta, tales sustancias aparecen, por lo tanto, blancas o incoloras.

Cuando los niveles de energía están próximos entre sí, la absorción tiene lugar en la región visible. Este es el

caso para los elementos de transición y para numerosos compuestos orgánicos.

En la cerámica las fuentes principales de color son compuestos inorgánicos, en la siguiente tabla se presentan los elementos cuyos compuestos pueden aparecer coloreados.

BLOQUE p

Familias	I	II	III	IV	V	VI	VII
	-	-	In	Pb	As	S	Br
			Tl		Sb	Se	I
					Bi	Te	

BLOQUE d

Familias	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Cu	Cd	-	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
	Ag	Hg			Yb	Mo	Re	Fu Rh Pd
	Au				Ta	W		Os Ir Pt

BLOQUE f

Ce U

Un átomo forma un enlace con otro átomo cercano mediante la alteración del recorrido y niveles de energía de sus electrones hacia una disposición mutua más estable, esto altera necesariamente la diferencia entre ciertos niveles y

por consiguiente cambia con frecuencia el color, por lo que el color de un átomo en combinación depende de sus alrededores.

### 1.2.2 EFECTOS DE COLOR PRODUCIDOS POR REFLEXION E INTERFERENCIA SELECTIVA.

Los metales finamente divididos, tanto si se encuentran en forma de partículas coloidales libres como si se hallan formando una capa muy fina, absorben luz de ciertas longitudes de onda y reflejan el resto, así mismo las capas transparentes muy finas que se apoyan en una superficie reflectante, reflejan la luz en sus superficies superior e inferior produciendo interferencia y descomponiendo así la luz en sus colores espectrales, como se ve a menudo en un charco de aceite sobre una carretera húmeda, tal iridiscencia se produce en lustres sobrevidriados obtenidos por aplicación adecuada de metales dinamente divididos como son: oro, plata, platino, paladio, cobalto, bismuto, fierro, aluminio, cadmio, etc.

### 1.3 CARACTERISTICAS.

Los lustres consisten de una capa delgada de un metal decorativo que se suena sobre un barniz de plomo-estaño, lo que genera una superficie iridiscente.

Los compuestos de metales comunmente empleados son acetatos de plomo y cinc, sulfatos de cobre, manganeso y cobalto, nitrato de uranio y compuestos diversos de plata y oro; utilizando por lo general bismuto como fundente.

Generalmente el lustre no es un recubrimiento total, si no que se aplica en forma de un diseño combinado con pigmentos o engobes coloreados, por lo que se consideran más una decoración que un barniz, y normalmente se incluyen entre los materiales para decoración.

Un lustre puede producir diversos efectos, dependiendo de la transparencia del color, de la composición del tipo del barniz sobre el cual se aplique, de hecho los lustres resultan al máximo cuando se utilizan para enriquecer otros tipos de decoración. Al aplicarse solos como cubierta total, tienden a parecer una burda imitación de vidrio.

El color e iridiscencia del lustre depende del vidrioado, de la duración de la reducción y de la composición del

lustre. Los lustres de base plomo blanco o vidriados de colores brillantes que contienen estaño dan los mejores resultados.

Los lustres pueden ser metálicos, metalizados, coloreados o sin color (MADREPERLA). Las variaciones pueden ser logradas por la aplicación del lustre sobrevidriado de colores luminosos, alternando espesores de aplicación y aplicando varios lustres de diferente color o tonalidad.

El trabajo practicado determina que lustres se deben utilizar e indica los grosores de los mismos en la aplicación. Si la cobertura es demasiado gruesa, el lustre se descascara, y si en cambio es muy delgada, no se tiene el efecto deseado del lustre.

### 1.3.1 TIPOS DE LUSTRES.

Independientemente de los factores que influyen en el acabado final del lustre, existen tres tipos con características específicas:

- a) Lustre sobrevidriado o resinado.
- b) Lustre arabigo.
- c) Lustre duro o persico.

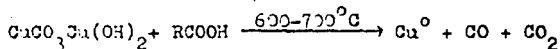
a) LUSTRE SOBREVIDRIADO O RESINADO.

Este tipo de lustre es un compuesto de una sal metálica, resina, aceite y un vehículo, como aguarrás, que generalmente contienen compuestos de oro, plata, cobre o bismuto.

Se aplica sobre el vidriado y se quem a una temperatura menor a la del quemado del vidrio (entre 600° y 700°C).

Durante el quemado el carbón de la resina absorbe el oxígeno de la sal metálica reduciéndose la resina, depositando una capa delgada metálica, ligandola al vidriado.

La resina produce una reducción local (sobre el vidriado) por lo que no es necesario producir una atmósfera reductora en todo el horno.



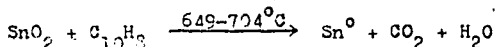
b) LUSTRE ARABIGO.

Los lustres arabigos no contienen un agente reductor como en el caso de los resinados; porque la reducción es hecha en el horno o es proporcionada por los propios compuestos metálicos, como carbonatos (de cobalto, de cobre, etc.) con ocre amarillo ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) y cola.

El ocre actúa como un medio y la cola ayuda a unir la

mezcla a la superficie vidriada y a la reducción ya que es un compuesto orgánico; el vidriado suele tener un acabado brillante y ser quemado a 999<sup>o</sup>C (cono 06) o 984<sup>o</sup>C (cono 07).

En el ciclo de quemado la atmósfera oxidante se mantiene hasta llegar al rojo oscuro, punto en el que se inicia la reducción, que se mantiene hasta alcanzar la temperatura necesaria para reducir el metal a 1200<sup>o</sup>F (649<sup>o</sup> a 704<sup>o</sup>C). Al enfriarse se debe hasta sacar el lustre.



### c) LUSTRE DURO O PERSICO.

El lustre duro es una parte integral del vidriado, que generalmente ocasiona una superficie lustrada o semilustrada y ocasionalmente mate o semimate (la superficie mate generalmente oscurece al lustre).

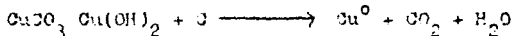
Los lustres duros se queman como vidriado, sin embargo los ciclos son diferentes. El horno se lleva a la temperatura deseada, se apaga y se reduce (con naftalina, resina de vino, leña o carbón) hasta llegar a 1000<sup>o</sup>F (Aproximadamente 500<sup>o</sup>C) y posteriormente se enfría a temperatura ambiente.

Algunos lustres duros no requieren de reducción es posible obtenerlos a varias temperaturas, pueden contener de



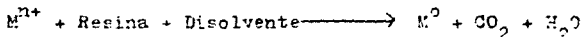
mo; pero en altas concentraciones llegan hasta el negro si se reducen excesivamente.

Los óxidos metálicos y sales usados son principalmente: cobre, cromo, plata, uranio y manganeso. Durante la reducción se absorbe oxígeno convirtiendo la sal del metal a carbonato y llegando hasta el metal puro, formando un depósito metálico sobre o en el vidriado.



Comercialmente existe lo que podría ser un cuarto tipo de lustre conocido como Brianchone.

El lustre Brianchone no requiere de una atmósfera reductora, dado que el agente reductor es incorporado en la mezcla comercial, que consiste de un metal, resina y un disolvente orgánico. El lustre es aplicado a un vidriado y quemado a la temperatura recomendada por el fabricante.



Durante el quemado, la resina y el aceite se consumen, produciendo una reducción protegiendo y ligando una capa delgada del metal a la superficie del vidriado.

Aunque el lustre Brianchone es el más fácil de aplicar, es menos durable que los otros tipos de lustre descritos.

## CAPITULO II

### SELECCION DE PROCEDIMIENTO

## II SELECCION DE PROCEDIMIENTO.

La composición y preparación de los tintes o colorantes cerámicos se ve influenciada por varias razones derivadas del método de decoración para el que han de utilizarse, y de los posibles cambios que pueden producirse sobre ellos en las piezas acabadas.

El colorante cerámico, en general, sigue procedimientos estandarizados tanto en la obtención como en su aplicación final, sin embargo, el uso para el que se tenga destinado, así como sus condiciones, determinan de antemano las características particulares en cada caso, con lo cual se elige el método de preparación y aplicación más conveniente.

### 2.1 METODOS DE OBTENCION.

La principal finalidad en la preparación de pigmentos cerámicos es la de obtener un material uniforme y reproducible, que sea químicamente inerte, que presente estabilidad y que no reaccione con las pastas y vidriados ni se disuelva en ellos.

La gran mayoría de los pigmentos no cumplen por sí mis

cos con estos requerimientos, por lo que generalmente deben utilizarse en combinación con otros materiales que pueden influir o no sobre el color, según se requiera.

Aún cuando cada pigmento es un caso especial y se trata en forma particular, el proceso de preparación incluye generalmente cuatro pasos: mezclado, calcinado, molienda, tamizado y lavado.

#### 2.1.1 MEZCLADO.

El color final de un pigmento depende en gran medida de la adecuada integración de todos sus componentes, lo cual se consigue únicamente mediante el mezclado uniforme de todos ellos.

La experiencia indica que a fin de tener un pigmento estable, uniforme e intenso los ingredientes deben pasar por un tamiz de malla 100; por lo que en muchas ocasiones es recomendable moler los componentes antes del mezclado.

La operación del mezclado puede efectuarse tanto por vía húmeda, como por vía seca.

El mezclado por vía húmeda generalmente se utiliza alcohol o acetona después puede secarse la mezcla incluyendo

el fluido envolado.

La vía húmeda requiere de un paso extra, que es el secado, el cual debe efectuarse a la temperatura mínima sobre el punto de ebullición del vehículo.

El mezclado es mejor si anteriormente se pasa la mezcla seca a través de un tamiz malla 100.

El mezclado por vía húmeda puede efectuarse en mortero o en molino de bolas en el laboratorio; aunque industrialmente se efectúa solo en molinos de bolas de gran capacidad.

Por vía seca puede también emplearse los molinos de bolas y el mortero, inclusive únicamente pasar a través de un tamiz malla 100 todos los ingredientes a la vez, varias veces hasta lograr una integración adecuada.

El mezclado por vía seca se puede efectuar también empleando mezcladores mecánicos pero independientemente del método que se elige debe lograrse siempre la integración total de todos los ingredientes.

En muchas ocasiones algunos de los ingredientes tienen un bajo porcentaje en la formulación y no se llegan a integrar homogéneamente, o se tienen pérdidas que afectan su participación en el producto final, en estos casos es recomendable efectuar una premezcla de todos los componentes me

nores, la cual normalmente es por vía seca y posteriormente realizar la mezcla total empleando el procedimiento más adecuado.

### 2.1.2 CALCINACION.

La calcinación es la operación de mayor trascendencia en la preparación de todo pigmento para uso cerámico.

La finalidad básica de la calcinación es proporcionar la energía necesaria para la formación de la estructura cristalina de cada color.

De hecho en ésta operación se efectúa la reacción o reacciones necesarias para obtener la estructura deseada más estable. En algunos casos particulares es necesario una doble calcinación a fin de conseguir el color o tonalidad necesario.

Pueden producirse varias reacciones diferentes que dependen de la naturaleza de las materias primas, del producto final deseado, así como de la temperatura de calcinación. Es importante considerar que la temperatura de calcinación debe ser siempre al menos igual a la temperatura de cocción posterior del color sobre la pieza y en ciertos casos deberá ser lo más elevada posible, a fin de evitar descomposi-

ción o degradación en la aplicación final.

Las reacciones causadas durante la calcinación pueden clasificarse en dos tipos: descomposición y combinación.

#### REACCION POR DESCOMPOSICION.

Muchas de las materias primas empleadas en la preparación de pigmentos se descomponen por calentamiento, desprendiendo gases, por ejemplo: carbonatos, sulfuros, óxidos de manganeso, óxido cobáltico y sales de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , etc.). Si el desprendimiento de gases ocurriese posteriormente a la aplicación del pigmento en el material, podrían producirse burbujas o el defecto conocido como soplado, dejando manchas blancas en la superficie decorada y transfiriendo colorante a sitios no decorados.

Por los probables efectos anteriores, la descomposición debe efectuarse durante la calcinación y no en la cocción.

#### REACCION POR COMBINACION.

La combinación de materiales coloridos o incoloros en las proporciones adecuadas, da origen a un pigmento que resulta inerte a la acción disolvente, tanto de la pasta como del vidriado.

Generalmente la reacción por combinación se realiza es tequimicamente, aunque la mayoría de los casos es necesario un exceso de alguno o algunos de los agentes mineralizadores que se emplean como materiales auxiliares.

Los mineralizadores son impurezas que catalizan cambios, haciendo que los minerales ígneos sean cristalinos en lugar de sólidos vítreos, algunos ejemplos son :  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ , etc.

Es importante el empleo de los mineralizadores, pues estos permiten una reacción más completa a temperaturas menores a las requeridas normalmente, dado que forman puntos eutecticos que abaten las temperaturas de reacción, evitando así la descomposición de algunos materiales y facilitando la formación de la estructura cristalina deseada. Es particularmente importante una calcinación muy intensa, tanto en la temperatura como en el tiempo de quemado, cuando se combinan entre sí varios agentes colorantes como se hace con frecuencia en la obtención de tintes negros.

La reacción por combinación normalmente requiere de temperatura elevadas, aunque en algunos casos particulares se verifica la formación del color final hasta el quemado con el esmalte.

El pigmento obtenido luego de la calcinación general-



mente es duro, por lo que requiere de trituración a fin de facilitar el lavado y la molienda posteriores.

### 2.1.3 MOLIENDA.

La molienda es un paso imprescindible en la preparación de cualquier tipo de colorante cerámico, ya que es en esta etapa donde se consigue el tamaño de partícula óptimo.

Normalmente a nivel laboratorio se utilizan molinos de bolas o de plato y se utiliza un vehículo o puede molerse en seco; aunque algunos casos particulares requieran de una combinación de ambos medios.

Es común que cuando se muele en húmedo el vehículo requiera de sustancias extras como alcohol y acetona.

No existe regla alguna acerca del tamaño de partícula de los colorantes, aunque normalmente debe pasar por un tamiz de malla 200.

Es importante determinar la molienda óptima, pues si ésta llega a ser excesiva el color final del pigmento puede disminuir tanto su intensidad como el tono deseado, así mismo no debe ser elevada la cantidad de finos presentes, pues entre otros problemas dificultan el manejo y aplicación del pigmento y producen corrazado.

Los colorantes insuficientemente molidos, son granulientos y difíciles de aplicar, tienen un bajo poder cubriente y aparecen moteados después de la cocción.

#### 2.1.4 LAVADO.

El lavado es generalmente el paso final en la obtención de los pigmentos cerámicos, aún cuando en algunos casos no es estrictamente necesario.

El objetivo básico del lavado es la eliminación al máximo de las sales solubles presentes en el pigmento, además de la separación de los ingredientes que no reaccionaron completamente.

Al eliminar las sales solubles y los ingredientes sin reaccionar se concentra el color aumentando su rendimiento total y evitando problemas posteriores de dilución, dispersión, craquelado y otros efectos no deseados o planeados sobre la pieza aplicada.

El lavado puede efectuarse por decantación o por medio de filtros prensa, y en algunos casos se emplea agua, ácidos o alcalis en cualquiera de los dos procedimientos, aunque de ordinario se efectúan a temperatura ambiente, no es raro que se lleven a cabo a temperaturas entre 60° y 90°C.

Cuando el pigmento luego de la moliente tiene bajas concentraciones de sales solubles, normalmente 100 moles/100 ml de solución, no requiere de lavado y puede utilizarse tal cual.

Una vez lavado, el pigmento se seca, ya sea por vacío o en secador de charolas (estufa) y estará en condiciones de aplicación.

## 2.2 METODOS DE APLICACION.

El pigmento cerámico al aplicarse debe hacerse en un vehículo que resulte las características deseadas al máximo por lo cual se preparan esmaltes, donde el pigmento manifiesta su color final de uso.

Existen muchas maneras diferentes de usar los pigmentos cerámicos al decorar. Los colores pueden ser aplicados sobre las piezas sin esmalte y luego cubrirlas con un esmalte transparente y finalmente quemarlas (decoración bajo vidriado o bajo esmalte), pueden aplicarse sobre una capa de esmalte opaco antes de quemar (Mayólica).

También puede pintarse con los pigmentos encima de un esmaltado ya quemado (decoración sobrevidriado o sobre es-

malte), e incluso pueden mezclarse con el mismo esmalte y pintarse sobre la pieza en patrones decorativos (policromo).

Son cinco los métodos principales de aplicación del pigmento en esmalte empleados en cerámica.

- Aplicación por aspersión.
- Aplicación por inmersión.
- Aplicación con brocha.
- Esmaltado por baño.
- Esmaltado tipo Mayólica.

#### 2.2.1 APLICACION POR ASPERSION.

La aspersión consiste en atomizar las partículas del esmalte cerámico suspendido en agua, para que choque con la superficie a esmaltar y se adhiera a ésta.

La aspersión es el método de aplicación más usual en las empresas grandes, este sistema debe contar con una compresora, una pistola de aire para pulverizar el esmalte, un depósito grande para la suspensión en agua del esmalte cerámico, una serie de soportes para las piezas a aplicar y una casset de esmaltado con extractor de aire para secar el exceso de esmalte atomizado.

Para el uso de aplicación por aspersión deben tenerse

en cuenta los siguientes puntos críticos:

- a) Los artículos más porosos requieren suspensiones en mayor cantidad de agua.
- b) Si se usa demasiada presión de aire para soquetear, la capa del esmalte cerámico aumenta de espesor muy rápidamente con la formación de ondas, dando lugar al defecto conocido como cascara de naranja.
- c) Deben tomarse medidas para recuperar el excedente del esmalte, ya que en ocasiones se llega a desperdiciar más del 50%, lo que haría incostrable aplicar este método.

#### 2.2.2 APLICACION POR INMERSION.

El proceso de aplicación por inmersión consiste simplemente en sumergir cada pieza por aplicarse en la suspensión del esmalte cerámico que contiene el pigmento, manejándola en tal forma que cualquier exceso sea eliminado de la superficie y se aplique en una capa uniforme.

La consistencia de la suspensión en agua del esmalte, debe regularse de acuerdo con la condición del artículo, es decir, si es sin quemar o quemado, si es poroso o vitrificado, y de acuerdo a la forma y el tamaño del cuerpo y la du-

roci6n de la inmersi6n.

Durante la inmersi6n debe mantenerse una agitaci6n frecuente para evitar que el pigmento se asiente en el fondo. Algunas ocasiones es conveniente agregar 6cido ac6tico al esmalte, o bien agregar endurecedor.

Es recomendable hacer pruebas constantemente sobre el asentamiento del esmalte, a fin de evitar que algunas piezas de buen acabado se rechacen por esmalte defectuoso. Una prueba sencilla consiste en hacer un peque1o ras6n con una navaja o con la u1a en alguna parte de la pieza que no se note, as1 puede observarse el grueso del esmalte.

Es aconsejable limpiar la base de las piezas para hornear para evitar que se peguen a las placas del horno en el quemado, o bien se deben colocar unas peque1as piezas triangulares, llamadas "pines".

### 2.2.3 APLICACION CON BROCHA.

La aplicaci6n con brocha es el m6todo m6s utilizado por las personas dedicadas a la cer6mica como entretenimiento o bien artesanalmente, principalmente porque no requiere tener en existencia ni tinajas, postol6s de aire o algo costoso como no sea el pigmento, el esmalte en polvo o h6medo, una

espatula de madera para mezclar y una brocha. Cuando se sabe aplicar deja un acabado de muy buena calidad.

La forma de aplicar es la siguiente: Se mezcla el esmalte con el pigmento (el esmalte puede adquirirse ya preparado, o hacerse con las fritas adecuadas) perfectamente hasta la desaparición de grumos, luego se sumerge la brocha y se comienza a pintar la pieza biscochada en un solo sentido, es decir, hacia abajo, se deja secar la pieza y se le aplica una segunda mano y por último de izquierda a derecha.

Debe tenerse cuidado de no dejar muy grueso el esmalte para permitir que madure perfectamente y no escurra.

#### 2.2.4 ESMALTADO POR BAÑO.

El método de esmaltado por baño aún cuando no es muy usual, se utiliza principalmente en la decoración de piezas pequeñas o azulejos.

Este método consiste simplemente en colocar la pieza por aplicar entre soportes de madera, o más sencillo aún, sostenerla con la mano, y vaciar sobre ella el esmalte. El vaciado puede hacerse con cucharón o con un envase que contenga cantidad suficiente para poder bañar la pieza totalmente.

Para llegar a obtener buena calidad en este tipo de esmaltado, se requiere de mucha practica, por lo que no es un método de aplicación de pigmento muy recomendado.

### 2.2.5 ESMALTADO TIPO MAYOLICA.

Este método de aplicación es el que se emplea en la decoración de la loza y el azulejo en el llamado tipo Talavera, y se diferencia de los otros métodos en que se usa el pincel para decorar sobre esmalte.

Una vez que se decora sobre el esmalte y se deja una capa gruesa de color, éste debe fundir perfectamente y con brillo al esmalte base.

El problema básico que involucra el utilizar este método de aplicación es que tanto el color como el esmalte deben madurar a la misma temperatura.

De hecho, el esmalte cerámico base es el mismo esmalte en el que se mezcla el pigmento para decorar, y en esto consiste la diferencia entre ambos, el esmalte base se aplica tal cual, y al de arriba se le agrega el pigmento.

El tono que quiera darse al esmalte de arriba, variará según el porcentaje del pigmento que se agregue; a más intensidad, mayor color.



Cuando una pieza se biscocha a baja temperatura, es conveniente sumergirla en agua antes de aplicarla, para contrarrestar la porosidad y evitar una superficie muy gruesa que haga que el esmalte se vea lleno de grumos.

### 2.3 METODOS DE HORNEO.

Los dos principales métodos de horneado son los de oxidación y de reducción; ambos tipos dependen de la atmósfera existente dentro del horno durante el proceso de calcinación.

En todos los hornos a excepción del eléctrico, el calor proviene del consumo de algún combustible. La combustión es una combinación de carbono con oxígeno; los combustibles son en su mayor parte materia orgánica, combinación de carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno.

Cuando la flama recibe todo el oxígeno que requiere y quema con eficiencia máxima, se tiene un fuego oxidante. Si no hay suficiente oxígeno para la flama o hay demasiado carbón, la combustión producirá monóxido de carbono (CO) y se tendrá un fuego reductor.

El horno eléctrico presenta la ventaja de no reducir, al menos que así se desee, ya que no hay flama que produzca

carbón. Sin embargo es posible crear un ambiente reductor dentro del horno introduciendo materia orgánica que se consuma durante la calcinación.

### 2.3.1 ATMOSFERA OXIDANTE.

Normalmente la atmósfera del horno es oxidante, es decir, contiene más oxígeno del necesario para efectuar la combustión. En un fuego oxidante se permite entrar suficiente aire en los quemadores para oxidar o quemar completamente el combustible alimentado.

La señal de un fuego oxidante es la atmósfera clara dentro del horno; siendo todo completamente visible. La flama de los quemadores debe ser con un color predominantemente azul, con apariencias de amarillo.

En un horno eléctrico la atmósfera está compuesta por 23.2% de oxígeno y 76.3% de nitrógeno, en un horno de gas o diesel normalmente el contenido es 33% de nitrógeno, 6% de dióxido de carbono y 6% de oxígeno.

Generalmente la atmósfera de los hornos es oxidante, y es condición indispensable para el quemado de esmaltes a altas temperaturas, por lo que la gran mayoría de los hornos se hacen en atmósfera oxidante.

En el horno con atmósfera oxidante a altas temperaturas de operación, el carbono libre que se produce en el cuerpo del horno, se combina con el oxígeno de los óxidos de las piezas, provocando el desplazamiento de los compuestos oxidables (impurezas) desde el cuerpo de la arcilla hasta la superficie de la pieza, donde reaccionan químicamente con el pigmento.

### 2.3.2 ATMÓSFERA REDUCTORA.

La atmósfera reductora se logra quemando con insuficiencia de oxígeno; el monóxido de carbono (CO) que se forma se une al oxígeno del cuerpo y del lustre para formar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), lo que produce cambios de color en ambos materiales.

La quema de reducción significa que una parte del ciclo de horno se lleva a cabo con una cantidad insuficiente de aire y oxígeno, para efectuar la combustión.

En un quemador de ventilación forzada, la atmósfera reductora se logra cortando el suministro de aire, mientras que por ventilación natural se cierra un poco la abertura de la chimenea, con lo que se consigue que disminuya la succión del aire. En hornos de ventilación natural, las fla

mas de los quemadores se retraen ligeramente, lo cual es su  
ficiente para lograr una buena reducción.

En los hornos eléctricos la reducción puede conseguirse introduciendo un poco de petróleo, coque o de naftalina en el interior de la cámara, al llegar a la temperatura adecuada. Sin embargo, el horno debe contar con elementos de calibre grueso que tengan un buen recubrimiento de oxidación obtenida con quemadas previas.

Los hornos de atmósfera reductora varían de horno a horno y de buena a buena, pues no hay dos hornos que se re  
mitan exactamente. Generalmente los hornos de reducción se realizan a conos 017-019 (747-683<sup>o</sup>C), cerrando los acce  
sos de aire (mediante compuertas o ladrillos) al llegar al rojo vivo, efectuando una ligera reducción entre los dos pe  
ríodos de reducción total. Cada período de reducción debe durar entre 30 y 60 minutos.

La reducción debe efectuarse en períodos programados, pues el horno no sigue calentando cuando falta el aire; de hecho, la temperatura disminuye durante los períodos de re  
ducción.

El término atmósfera de reducción no debe confundirse con los baños de reducción que son pigmentos especialment

te formulados para producir rojos de cobre y celadonitas.

En el quemado de estos barnices no se presenta un cambio real en el color del cuerpo sino más bien una reducción en los óxidos colorantes del pigmento, pasando del óxido al metal.

Durante la atmósfera reductora normalmente se tiene un contenido de 33% de nitrógeno, 10% de dióxido de carbono y 2% de monóxido de carbono.

### 2.3.3 RECOMENDACIONES SOBRE EL QUEMADO.

A continuación se presentan algunas consideraciones importantes sobre el horneado de la pieza: Se debe tener cuidado al colocar las piezas aplicadas dentro del horno, sobre todo si se trata de diferentes tipos de esmalte.

Si se colocan piezas esmaltadas de cromo junto a piezas con esmalte de estaño, aparecerán manchas rosas en las últimas. Las piezas esmaltadas con plomo, lo volatilizan y cae sobre las otras, manchándolas; si estas piezas son de esmalte mate los brillantará.

El ciclo de quemado debe ser lento. La quema debe dividirse en varios períodos:

1a. Parte: Período de 0°C a 349°C, evaporación del agua atmosférica. Cuando el agua que queda en el ba-

rro o pasta es secada fuera de la pieza.

2a. Parte: De  $350^{\circ}$  a  $573^{\circ}\text{C}$ , la materia orgánica contenida en la pieza se quema. Este es el período de mayor lentitud.

3a. Parte: Período a  $573^{\circ}\text{C}$ . El horno comienza a ponerse rojo y tiene lugar un cambio físico en la sílice haciéndola expanderse. Es un punto crítico en el período de enfriamiento y calentamiento, ya que regresa la sílice a su forma original y se contrae.

4a. Parte: A  $650^{\circ}\text{C}$  el horno es rojo cereza, una quemadura rápida puede causar cuarteaduras en el esmalte. Este período termina de  $850^{\circ}$  a  $1250^{\circ}\text{C}$ , según el material a quemar.

### CAPITULO III

#### MATERIALES Y METODOS

A continuación se hace una descripción de las materias primas necesarias, la función cerámica que desempeñan como componentes de los pigmentos, sus características físico-químicas y la toxicidad de cada una de ellas.

### 3.1 MATERIAS PRIMAS.

#### ACIDO BORICO.

Es un material cristalino soluble en agua. Existe comercialmente en estado bastante puro a precios razonables. Aunque el boro es uno de los óxidos ácidos funciona más como fundente, formando boratos con óxidos básicos, pues al igual que el plomo aumenta el brillo. A diferencia de la sílice, que también es un ácido, el boro reduce el coeficiente de expansión y ayuda a aumentar la elasticidad.

- Características físicoquímicas:

Fórmula:	$H_3BO_3$
Peso molecular:	61.84
Composición porcentual:	H-4.38%; B-17.50%; O-77.62%.
Forma mineral:	Sassolita.
Apariencia física:	Puede presentarse como cristales transparentes, granulos blancos o polvo, es incoloro, inodoro y li



geramente untuoso al tacto.

Punto de fusión: 171<sup>o</sup>C es volátil con el calor

pH: 5.1 (0.1M)

Solubilidad: 1 g se disuelve en 18 ml de agua fría y en 4 ml de agua hirviendo; en 18 ml de alcohol frío y 6 ml de alcohol caliente; en 4 ml de glicerol; la solubilidad en agua es incrementada por ácidos débiles como el cítrico, tartárico, etc. Soluble en soluciones de glicerol de diferentes concentraciones.

Incompatibilidad: Carbonatos e hidróxidos alcalinos.

Toxicidad: La ingestión o absorción puede causar náuseas, vómito, diarrea, calambres abdominales, lesiones sobre piel y membranas mucosas, colapso circulatorio, taquicardia, cianosis, delirium, convulsiones, coma. La muerte puede ser producida en concentraciones menores de 5 g en infantes y desde 5 a 20 g en adultos. El uso crónico puede causar resequedad en la piel, erupciones, malestares estomacales.

#### BORATO DE SODIO.

Es después del plomo, el principal fundente para bajas temperaturas. Tiene una fuerte acción sobre todos los compuestos cerámicos e incluso puede usarse en pocas canti-

dades en los barnices de alta temperatura que tienden a ser demasiado viscosos. El borax tiene un efecto diferente al del plomo sobre los agentes colorantes y por esta razón se suele emplear solo o en combinación con plomo. El borax absorbe humedad y debe mantenerse bien seco para que los cálculos de peso no resulten inexactos.

El borax es muy soluble en agua y no debe usarse sobre piezas crudas.

- Características físico-químicas:

Fórmula:  $\text{Na}_2\text{O } 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 201.27

Peso específico: 1.73

pH: 9.5

Composición porcentual: Na-22.84%; B-21.50%; O-55.65%.

Punto de fusión: 75°C; con calentamiento lento a 100°C pierde 5 moléculas de agua; a 150°C pierde 9 moléculas de agua y empieza a ser anhidro a 320°C.

Apariencia física: Cristales, granulos o polvo cristalino, los cristales frecuentemente están cubiertos con polvo blanco inodoro.

Solubilidad: 1 g se disuelve en 16 ml de agua fría y en 0.6 ml de agua hirviendo; aproximadamente en 1 ml de glice

rol; insoluble en alcohol; disuelve algunos óxidos metálicos cuando se funden con ellos.

Incompatibilidad: Ácidos, sales alcalinas o metálicas.

Toxicidad: La ingestión de 5 a 10 g por niños puede causar vómito severo, diarrea, shock y muerte.

#### CAOLIN.

Se le llama también arcilla china o arcilla pura. Debido a su composición y relativa pureza, el caolin es la arcilla de quemado más alto. Es un ingrediente importante de todos los cueros, pues al quemar no produce color. Para los barnices el caolin constituye una fuente importante de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ . Los principales depósitos residuales de los Estados Unidos están en Carolina del Norte y los depósitos sedimentarios están en Carolina del Sur y Georgia. Para los cueros se prefieren los tipos sedimentarios que son más elásticos. Los depósitos sedimentarios de caolin de Florida son bastantes elásticos y en algunos casos se les llama caolines de bola.

#### - Características fisicoquímicas:

Fórmula:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

Peso molecular: 258

Composición porcentual: Principalmente caolinita (40% alumina, 55% sílice, más impurezas y agua).

Peso específico: 1.8 - 2.6

Apariencia física: Polvo fino de color blanco o amarillento o grisáceo. Oscurece y desarrolla olor característico a arcilla cuando se humedece.

Solubilidad: Insoluble en agua, ácidos diluidos e hidróxidos alcalinos; tiene gran lubricidad (resbaladizo).

Toxicidad: No es tóxico.

#### CARBONATO DE BARIO

Se usa por lo general en combinación con otros fundentes, pues a temperaturas bajas se combina con mucha lentitud y actúa como refractario para formar texturas mates.

A temperaturas más altas reacciona fuertemente como fundente.

#### - Características físicoquímicas:

Fórmula:  $BaCO_3$

Peso molecular: 197.37

Composición porcentual: Ba-69.58%; C-6.09%; O-24.32%.

Forma mineral: whiterita.

Peso específico: 4.2856

Punto de fusión: Aproximadamente a  $1300^{\circ}\text{C}$  descompone en  $\text{BaO}$  y  $\text{CO}_2$ .

Apariencia física: Polvo blanco pesado, venenoso.

Solubilidad: Insoluble en agua, se disuelven 0.024g en un litro; ligeramente soluble en agua de  $\text{CO}_2$  (1:1000); soluble en ácido clorhídrico diluido; ácido nítrico o ácido acético; soluble en soluciones de cloruro de amonio o nitrato de amonio.

Toxicidad: Salivación excesiva, vómito, cólico, diarrea violenta, convulsiones, aumento de la presión arterial, hemorragias gastrointestinales y riñones, parálisis muscular.

#### CARBONATO DE CALCIO.

Es un carbonato de calcio producido a partir de mármol o caliza. El blanco de España se obtiene en Europa de depósitos de tiza, tales como los famosos de Dover. El blanco de España es uno de los principales fundentes de alta temperatura, aunque tiene un uso limitado en cuernos, en donde una cantidad pequeña disminuye las temperaturas de vitrificación y reduce la porosidad. Como fundente, produce silicatos más duros y resistentes que el plomo o los compuestos alcalinos. Por esta razón a los barnices de baja tem-

peratura se les suele añadir pequeñas cantidades de carbonato de calcio. Como en el caso de otros fundentes el calcio tiene efectos sobre los óxidos colorantes, especialmente los verdes de cromo.

- Características fisicoquímicas:

Fórmula:  $\text{CaCO}_3$

Peso molecular: 100.09

Composición porcentual: Ca-40.04%; C-12.00%; O-47.96%.

Peso específico: 2.7-2.95

Punto de fusión: Descompone a  $825^{\circ}\text{C}$ .

Forma mineral: Aragonita (ortorombico), calcita (Hexagonal romboédrica), creta, piedra caliza, piedra litográfica, marmol, margas travertino.

Apariencia física: Polvo blanco o cristales incoloros, inodoros e insípidos. El carbonato cálcico es uno de los materiales más estables, más comunes y más generalmente reparados.

Solubilidad: Insoluble en agua, soluble en ácidos con desprendimiento de anhídrido carbónico.

Incompatibilidad: Ácidos, alúmina, sales de amonio.

Toxicidad: No es tóxico.

### CARBONATO DE COBALTO.

Se usa para producir color azul en los barnices. Cuando se combina con manganeso, cromato de hierro u óxido de cobre, forma colores negros.

#### - Características fisicoquímicas:

Fórmula:  $\text{CoCO}_3$

Peso molecular: 118.95

Composición porcentual: Co-49.55%; C-10.10%; O-40.35%.

Forma mineral: Cobaltopar o sphaerocobaltita.

Peso atómico: 4.13

Apariencia física: Polvo rojo o cristales romboédricos.

Solubilidad: Insoluble en agua, alcohol, acetato de metilo; no reacciona con ácido nítrico concentrado o ácido clorhídrico concentrado frío; en caliente se disuelve con desprendimiento de  $\text{CO}_2$ .

Toxicidad: El carbonato de cobalto es asimilado por los animales por lo que no es tóxico.

### CARBONATO DE COBRE.

Se usa como uno de los principales colorantes verdes en los barnices. La forma de carbonato es preferible a la del óxido en la producción de verde, azules o rojos de cobre en condiciones reductoras.

- Características fisicoquímicas:

Fórmula:	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$
Peso molecular:	221.11
Composición porcentual:	Cu-57.47%; C-5.43%; O-36.18%.
Forma mineral:	Malquita.
Peso específico:	3.7-4
Punto de fusión:	Descompone a 200°C.
Apariencia física:	Polvo amorfo verde a azul o cristales monoclinicos verde oscuro.
Solubilidad:	Insoluble en agua, alcohol, soluble en ácidos diluidos, amoníaco.
Toxicidad:	Muy tóxico por ingestión.

CARBONATO DE LITIO.

Es la fuente más común de litio, que es un fundente poderoso en los intervalos altos de temperatura. Al introducir litio en los barnices alcalinos se pueden usar cantidades mayores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$ , con lo cual se obtiene un barniz más durable, pudiéndose presentar el color especial de los azules de cobre en los barnices alcalinos. Puede usarse reemplazando al plomo en los intervalos de temperaturas intermedias, cuando la volatilización de éste reasen-



ta un problema.

- Características fisicoquímicas:

Fórmula:	$\text{Li}_2\text{CO}_3$
Peso molecular:	73.89
Composición porcentual:	Li-13.78%; C-16.25%; O-64.96%.
Peso específico:	2.292
Punto de fusión:	735°C
Punto de ebullición:	Descompone a 1200°C.
Apariencia física:	Polvo blanco.
Solubilidad:	Ligeramente soluble en agua, 1 g se disuelve en 78 ml de agua fría, 140 ml de agua hirviendo; prácticamente insoluble en alcohol, se disuelve en ácidos diluidos.
Toxicidad:	Poco tóxico. 0.71g/kg.

CARBONATO DE MANGANESO.

Se usa en cerámica como colorante. No debe emplearse en concentraciones superiores al 5% ni en cuerpos o barnices, pues pueda formar ampollas. Los colores que se obtienen son tonos café. Con el cobalto se produce un negro; con fundentes alcalinos apropiados se pueden obtener tonos rojizos y púrpuras. Cuando se fritá con alúmina, se forma un colorante rosado.

- Características físico-químicas:

Fórmula:	$\text{MnCO}_3$
Peso molecular:	114.34
Composición porcentual:	Mn-47.79%; C-13.45%; O-41.76%.
Forma mineral:	Rodocrosita.
Peso específico:	3.125
Punto de fusión:	Descompone.

Apariencia física: Cristales romboédricos de color rosado; casi blanco cuando se precipita.

Solubilidad: Soluble en ácidos inorgánicos diluidos; casi insoluble en ácidos orgánicos comunes ya sea concentrados o diluidos; insoluble en agua.

CARBONATO DE PLOMO.

Conocido como plomo blanco, es un fundente de baja temperatura que reduce la tensión superficial e imparte viscosidades bajas en un amplio intervalo de temperaturas. Esto da por resultado un barniz brillante y terso con pocos defectos de superficie. El plomo puede constituir todo el fundente de un barniz de baja temperatura. A menos que estén apropiadamente formulados, los barnices de plomo pueden ser venenosos, pues el plomo se solubiliza al estar en con-

tacto con ácidos. El plomo debe usarse solamente como fritada de silicato de plomo, pues de otra forma puede absorberse en el cuerpo humano por inhalación o a través de heridas en la piel. El desprendimiento de plomo aumenta notablemente al incluir más de 2% de  $\text{CuO}$  o más de 5% de una combinación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$ . Sin embargo, con cantidades relativamente grandes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$  y  $\text{ZrO}_2$  se aumenta la resistencia a los ácidos de los barnices de plomo. Las adiciones de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{BaO}$  disminuyen la resistencia a los ácidos.

- Características fisicoquímicas:

Fórmula:  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$   
Peso molecular: 775.57  
Composición porcentual: Pb-80.14%; C-3.79%; O-16.5%; H-0.25%  
Punto de fusión: Descompone a  $400^\circ\text{C}$ .  
Peso específico: 6.36  
Apariencia física: Polvo amorfo blanco.  
Solubilidad: Soluble en ácidos; insoluble en agua.  
Toxicidad: Muy tóxico como polvo.

CARBONATO DE POTASIO.

Se conoce también como cenizas esperladas. Se usa prin-

principalmente para modificar efectos de color. Cuando se sustituye el plomo, el sodio o el calcio por carbonato de potasio, los colores producidos por el óxido de cobre pueden cambiar del verde usual a verde amarillento o azul brillante.

- Características físico-químicas:

Fórmula:  $K_2CO_3$   
Peso molecular: 133.20  
Composición porcentual: K-56.53%; C-2.69%; O-34.73%.  
Peso específico: 2.428  
Punto de fusión:  $891^{\circ}C$ .  
pH: 11.6  
Apariencia física: Polvo granular blanco, delicuescente traslúcido; reacción alcalina.  
Solubilidad: Soluble en agua; insoluble en alcohol.  
Toxicidad: Por ingestión fuerte irritante de los tejidos.

CARBONATO DE SODIO.

Se le llama también cenizas de sosa. Es un fuente poderoso, pero debido a su solubilidad es más común emplearlo incorporado en una fritada. Pequeñas cantidades de carbonato de sodio, usado como defloculante, reducen la propor-

ción de agua de plasticidad que se requiere en un cuerpo plástico, mayor resistencia y un menor encogimiento al pasar del estado húmedo al seco.

- Características físico-químicas:

Fórmula:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
Peso molecular: 106  
Composición porcentual: Na-43.39%; C-11.33%; O-45.29%.  
Forma mineral: Tronanatrita.  
Peso específico: 351°C pero empieza a perder  $\text{CO}_2$  a 400°C.  
pH: 11.6

Apariencia física: Polvo blanco higroscópico. Cuando se expone al aire gradualmente absorbe 1 mol de agua, aproximadamente 15%.

Solubilidad: Soluble en 3-5 partes de agua a temperatura ambiente; 2.2 partes de agua a 35°C; soluble en glicerol; insoluble en alcohol. Descompone en ácidos con efervescencia.

Toxicidad: La ingestión de grandes cantidades puede producir corrosión en el tracto gastrointestinal, vómito, diarrea, colapso circulatorio, muerte. Soluciones concentradas en

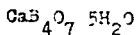
contacto con ojos y piel pueden causar necrosis local.

#### COLEMANITA.

Es un borato de calcio hidratado natural que tiene la ventaja de ser poco soluble en agua. Por lo tanto no produce los grumos granulares de barniz característico del uso de bórax. La colemanita se emolea extensamente como fundente de baja temperatura, pues el boro presente funde a intervalos bastante bajos. Tiende a evitar el cuarteo y también actúa hasta cierto grado como opacificante. La colemanita puede reemplazar al calcio en algunos barnices en los que este elemento perjudica a los colores rosa o rojo deseados. La colemanita tanto en los barnices de alta como de baja temperatura tiende a desarrollar un color opalescente azulado. Los barnices con colemanita deben usarse inmediatamente después de prepararlos, pues tiende a deflocular. El borato de Garstley, otro tipo de colemanita es mejor a este respecto.

#### - Características fisicoquímicas:

Fórmula:



Peso molecular:

195.36

Composición porcentual:

Ca-20.52%; B-22.15%; O-57.33%.

Peso específico: 2.26-2.48

Apariencia física: Polvo higroscópico.

Solubilidad: Insoluble en frío, moderadamente soluble en agua caliente; soluble en ácidos diluidos.

#### DICROMATO DE POTASIO.

Se usa en barnices como colorante verde. Cuando se calcina con estaño, se obtienen pigmentos rojos o rosas. Se deben tomar precauciones en la composición del barniz, pues cuando se combina con estaño se obtiene un color rosa. El cinc forma un sulfuro y en los barnices de alto plomo puede desarrollar un cromato de plomo amarillo. Las condiciones reductoras en el horno ennegrecen el color. De hecho, incluso las piezas cerámicas barnizadas con composiciones de estaño y cromo pueden afectarse dentro del horno. Se pueden producir rojos brillantes de baja temperatura con óxido de cromo, en un barniz de alto plomo y baja alúmina.

- Características físico-químicas:

Fórmula:  $K_2Cr_2O_7$

Peso molecular: 294.21

Composición porcentual: K-26.58%; Cr-35.36%; O-38.07%.

Peso específico: 2.676

Punto de fusión: 396°J.  
Punto de ebullición: Descompone a 500°C.  
Apariencia física: Cristales transparentes color rojo amarillento no higroscópico o deliquescente.  
Sistema cristalino: Triclínico pinacoidal, transición a monoclinico a 241.6°C.  
Solubilidad: Soluble en agua; insoluble en alcohol.  
Toxicidad: Altamente tóxico por ingestión o inhalación, el contacto puede causar ulceración de manos, destrucción de membranas mucosas y perforación del tabique nasal.

#### DIOXIDO DE MANGANESO.

Se usa en cerámica como colorante. No debe emplearse en concentraciones superiores al 5% ni en cueros ni en barnices, pues puede formar ampollas. Los colores que se obtienen son tono café. Con el cobalto se produce un negro; con fundentes alcalinos apropiados se pueden obtener tonos rojizos y púrpuras. Cuando se fritá con alúmina, se forma un colorante rosado.

#### - Características fisicoquímicas:

Fórmula:  $MnO_2$   
Peso molecular: 86.93



Composición porcentual: Mn-63.19%; O-36.81%.

Peso específico: 5.026

Punto de fusión: A 535°C descompone en  $Mn_2O_3$  y  $O_2$ .

Apariencia física: Cristales tetragonales negros o polvo.

Solubilidad: Insoluble en agua, ácido nítrico o ácido sulfúrico frío, levemente soluble en ácido clorhídrico frío con desprendimiento de cloro; en presencia de peróxido de hidrógeno o ácido oxálico se disuelve en ácido sulfúrico diluido o ácido nítrico diluido.

Toxicidad: Es moderadamente tóxico; es un agente oxidante puede quemar materia orgánica.

#### FELDESPATO DE SODIO.

Es una roca cristalina constituida por silicoaluminatos de potasio, sodio y calcio. Estos silicatos nunca se encuentran en forma pura sino como mezclas en las cuales predomina uno de ellos.

Los feldespatos son el principal ingrediente de los cuerpos de porcelana y pasta blanca, y con frecuencia son la única fuente de fundentes para el cuerpo. Si el contenido de feldespato del cuerpo es alto, la sustitución del feldespato de potasio por el de sodio puede reducir el punto de

vitrificación hasta en  $100^{\circ}\text{F}$  ( $50^{\circ}\text{C}$ ). Los feldespatos son una fuente económica de fundente para el barniz y tiene la ventaja de ser insoluble. Debido a la presencia de sílice y alúmina el feldespato no puede considerarse como un fundente a temperaturas bajas, aún cuando se contribuye con un cierto grado de acción fundente. Esta acción fundente aumenta con la finura del tamaño de partículas. El potásico forma un barniz más duro que el sódico y disminuye la expansión térmica. A menos que se desee tener sodio para el desarrollo de ciertos colores, el feldespato potásico debe ser el preferido para los barnices.

- Características físicoquímicas:

Fórmula:  $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 6\text{SiO}_2$   
Peso molecular: 524.24  
Composición porcentual: Na-3.76%; Al-10.29%; Si-32.13%.  
O-43.8%.

Toxicidad: No tóxico excepto en gran dosis.

NITRATO DE COBRE.

- Características físicoquímicas:

Fórmula:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   
Peso molecular: 187.56

Composición porcentual: Cu-33.88%; N-14.94%; O-51.18%.

Peso específico: 2.32

Punto de fusión: 114.5°C

Punto de ebullición: Descompone a 170°C.

Apariencia física: Cristales ortorrómbicos azules delicuescentes.

Solubilidad: Soluble en agua, alcohol, acetato de etilo, dioxano; se disuelve y reacciona violentamente en éter.

Peligros: Riesgo de incendio, materia oxidante en contacto con sustancias orgánicas u otras fácilmente oxidables, puede causar combustión e ignición violenta.

Toxicidad: Dosis letal 0.94g/kg.

#### NITRATO DE PLATA.

##### - Características fisicoquímicas:

Fórmula:  $\text{AgNO}_3$

Peso molecular: 169.89

Composición porcentual: Ag-63.5%; N-3.25%; O-28.25%.

Peso específico: 4.328

Punto de fusión: 212°C.

Punto de ebullición: Descompone a 440°C.

pH: Aproximadamente 6

Apariencia física: Cristales rómbicos, incoloros transparentes y tubulares, que toman color gris o negro griseo, al ser expuestos a la luz en presencia de materia orgánica; inodoro; sabor cáustico metálico, amargo; fuerte agente oxidante y cáustico.

Solubilidad: Soluble en agua fría, 1 g se disuelve en 0.4 ml de agua y 0.1 ml de agua caliente; soluble en alcohol, 30 ml de alcohol frío y 6.5 ml de alcohol caliente; soluble en acetona (235 ml); soluble en glicerina; en amoníaco y debilmente soluble en éter.

Incompatibilidad: Alcalis, sales de antimonio, arsenitos, bromuros, carbonatos, cloruros, ioduros, tiocianatos, sales ferrosas, hipofosfitos, aceites, fosfatos, ácido tánico, tartratos.

Toxicidad: Muy tóxico y fuerte irritante para los tejidos, irrita membranas mucosas. Si se ingiere puede causar una gastroenteritis que puede ser fatal.

#### OXIDO DE COBALTO.

Es el principal colorante azul. Es muy intenso y, por consiguiente, se suele fritar con alúmina y cal o con plomo para colores bajo barniz de baja temperatura. La frita

permite una dispersión más uniforme del color y la obtención de tonos más claros. Los colores cerámicos hechos a base de cobalto, aluminio y cinc; son estables a cualquier temperatura. Con una pequeña cantidad de  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ , se producen una gran variedad de tonos rosa y lavanda.

- Características fisicoquímicas:

Fórmula:	$Co_2O_3$
Peso molecular:	165.86
Composición porcentual:	Co-71.07%; O-28.93%.
Peso específico:	4.81-5.60
Punto de fusión:	Descompone a $395^{\circ}C$ .
Apariencia física:	Polvo gris acerado o negro.
Solubilidad:	Insoluble en agua.

OXIDO DE COBRE.

Puede ser óxido negro de cobre o cúprico u óxido rojo de cobre o cuproso. La adición de 2% o más de cobre disminuye notablemente la resistencia ácida de un barniz de plomo tienden a producir un verde negrusco. Cuando se usan cobre y estaño con un fundente alcalino, se obtiene un color turquesa. El potasio induce un verde amarillento, mientras que el cinc y el cobre con fundentes de sodio, potasio y ba-

rio, desarrollan un tono azul.

- Características fisicoquímicas:

OXIDO CUPRICO.

Fórmula:  $CuO$

Peso molecular: 79.54

Composición porcentual:  $Cu-79.88\%$ ;  $O-20.12\%$ .

Forma mineral: Tenorite (cristales triclinicos) y paramelaconite (cristales tetrahedrales cúbicos).

Peso específico: 6.32

Punto de fusión:  $1326^{\circ}C$ .

Apariencia física: Polvo cristalino o amorfo negro parduzco a café.

Solubilidad: Practicamente insoluble en agua, alcohol; soluble en ácidos diluidos, cianuros alcalinos; débilmente soluble en amoníaco.

Toxicidad: Por ingestión es nocivo.

OXIDO CUPRICO.

Fórmula:  $Cu_2O$

Peso molecular: 143.09

Composición porcentual:  $Cu-88.82\%$ ;  $O-11.18\%$ .

Forma mineral: Cuacita (cristales octaedrales o cúbicos)

Punto de fusión: 1232<sup>o</sup>C.

Punto de ebullición: 1800<sup>o</sup>C.

Peso específico: 6.0

Apariencia física: Cristales cúbicos o polvo. El color va desde amarillo a rojo o café dependiendo del método de preparación y del tamaño de partícula. Estable en presencia de aire.

Solubilidad: Insoluble en agua; soluble en hidróxido de amonio; en ácido clorhídrico formando  $CuCl$  el cual se disuelve con ácido clorhídrico en exceso; soluble en ácido sulfúrico diluido o ácido nítrico diluido.

Toxicidad: Nocivo si se ingiere.

#### OXIDO DE ESTAÑO.

También llamado óxido esténico, es el más efectivo de los opacificantes. En cantidades de 5 a 7% produce un barniz blanco completamente opaco. Un exceso crea una superficie sin brillo. El estaño también es un ingrediente importante de pigmentos, produce efectos especiales sobre las características de color de la mayoría de los óxidos colorantes. Debido a su precio relativamente alto el estaño

se sustituye por otros opacificantes en muchos barnices.

- Características fisicoquímicas:

Fórmula:	$\text{SnO}_2$
Peso molecular:	150.70
Composición porcentual:	Sn-77.78%; O-21.23%.
Forma mineral:	Casiterita.
Peso específico:	6.6-6.9
Punto de fusión:	1127°C.
Punto de ebullición:	Sublima a 1300-1900°C.
Apariencia física:	Polvo blanco anhidro o con cantidades variables de agua.
Solubilidad:	Insoluble en agua; soluble en ácido sulfúrico concentrado, ácido clorhídrico y álcalis.
Toxicidad:	Poco tóxico.

OXIDO DE FIERRO.

Los óxidos de hierro tienen tres formas ( $\text{FeO}$ ) óxido ferroso, ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) óxido férrico o hematita y ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) óxido ferrroso-férrico o magnetita. El óxido de hierro es el ingrediente más común para producir colores crema o café en cueros y barnices. Si no fuera por su fuerte acción colorante, tendría muchas aplicaciones como fundentes. Es la causa de



de las características de quemado a baja temperatura y de color de las arcillas rojas. Se puede obtener un color rojo con una pequeña cantidad de hierro más alúmina, calcio y sílice. Cuando se reduce en un barniz adecuado, el hierro forma verdes grisáceos.

- Características fisicoquímicas:

OXIDO FERRICO.

Fórmula:  $Fe_2O_3$   
Peso molecular: 159.70  
Composición porcentual: Fe-69.94%; O-30.06%.  
Peso específico: 5.12-5.24  
Punto de fusión: 1565°C.  
Forma mineral: Hematita magenta.  
Apariencia física: Polvo o terrones densos, rojo-oscuro.  
Solubilidad: Insoluble en agua; soluble en ácidos.  
Toxicidad: La hematita puede causar principios de pneumoconiosis; es carcinógeno.

OXIDO FERROSO.

Fórmula:  $FeO$   
Peso molecular: 71.35  
Composición porcentual: Fe-77.73%; O-22.27%.

Peso específico: 5.7  
Punto de fusión: 1400<sup>°</sup>J.  
Apariencia física: Polvo negro.  
Solubilidad: Insoluble en agua; soluble en ácidos.  
Toxicidad: Tolerancia (como humo) 10 mg/m<sup>3</sup>.

#### OXIDO DE PLOMO.

Este óxido se usa en la cerámica en dos formas (PbO) también llamado litargirio o greta y (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) conocido como rojo o minio. El litargirio es un polvo amarillo que como ocasionalmente contiene impurezas y está formado por partículas de mayor tamaño que el carbonato éste resulta preferible. Debido a su mayor proporción de oxígeno, la forma roja tiene ventajas sobre el litargirio. Los grados cerámicos de plomo rojo rara vez son puros, pues por lo general son 75% de minio y 25% de litargirio. El plomo rojo contiene más PbO que el carbonato.

#### - Características fisicoquímicas:

#### OXIDO AMARILLO DE PLOMO.

Fórmula: PbO  
Peso molecular: 223.21  
Composición porcentual: Pb-92.33%; O-7.17%.

Forma mineral: Litargirio.  
Peso específico: 9.53  
Punto de fusión: 889°C.  
Apariencia física: Cristales amarillos.  
Solubilidad: Insoluble en agua; soluble en ácidos y álcalis. Es una base fuerte.  
Toxicidad: Evitar respirar el polvo. Lavar perfectamente las manos antes de comer o fumar.

#### OXIDO ROJO DE PLOMO.

Fórmula:  $Pb_3O_4$   
Peso molecular: 685.57  
Composición porcentual: Pb-90.66%; O-9.34%.  
Forma mineral: Minio.  
Peso específico: 8.32-9.16  
Punto de fusión: Descompone a 500°C.  
Apariencia física: Polvo rojo brillante.  
Solubilidad: Insoluble en agua; parcialmente soluble en ácidos. Agente oxidante puede reaccionar con agentes reductores.  
Toxicidad: Muy tóxico en polvo.

### OXIDO DE ZINC.

Es un compuesto difícil de clasificar. A temperaturas altas es un poderoso fundente. Cuando se usa en exceso en un barniz bajo en alúmina y se enfría lentamente, el zinc produce estructuras cristalinas. Se puede obtener opacidad cuando se emplea zinc en un barniz de bajo calcio y alta alúmina, sin fundentes de borosilicatos, en cantidades de 0.15 equivalente. En general, el zinc aumenta el intervalo de maduración de un barniz y promueve el desarrollo de un mejor brillo, colores más brillantes, disminución de la expansión y, en ciertas condiciones aumenta la opacidad.

#### - Características físico-químicas:

Fórmula:	ZnO
Peso molecular:	81.38
Composición porcentual:	Zn-80.34%; O-19.66%
Forma mineral:	Cincita.
Forma cristalina:	Cristales hexagonales.
Peso específico:	5.67
Punto de fusión:	1975°C.
Índice de refracción:	2.0041-2.0203
pH:	6.95-7.37
Apariencia física:	Polvo inodoro blanco o blanco-amarillo

to; sublima a presión normal; sabor amargo, absorbe  $\text{CO}_2$  del aire, no combustible.

Solubilidad: Soluble en ácidos y álcalis; insoluble en alcohol y agua.

Toxicidad: Como polvo no es tóxico, pero los vapores por inhalación son perjudiciales. El vapor recientemente formado por soldadura puede causar fiebre con escalofríos, dolores musculares, gradualmente tos. Tolerancia máxima de vapor  $5 \text{ mg/m}^3$ .

#### OGRE.

Este es un término que describe arcillas que contienen cantidades variables de óxidos de hierro y manganeso. Su uso principal radica en la fabricación de pinturas. Sin embargo, también puede emplearse como colorante de barnices o barbotinas para impartir tonos ante, café o rojo ladrillo.

#### PEDERNAL.

Forma cristalina del cuarzo o sílice nativos. Color gris humo, parduzco, negruzco, amarillo mate, se obtiene por lo general de piedra arenisca, arena o piedra de pedernal. El verdadero pedernal se obtiene en Inglaterra, Fran

cia y Dinamarca. Se prepara calcinando y triturando piedras de playa de pedernal. Este pedernal criptocristalino tiene un peso específico diferente del que se prepara de arena de cuarzo o piedra arenisca. Los nombres pedernal o cuarzo se usan indistintamente, aunque en castellano el segundo es más común. La diferencia entre las dos formas es muy pequeña. La sílice de pedernal reacciona un poco más rápidamente en el barniz. El peso específico sólo tiene importancia cuando se usa en barbotinas de vaciado.

Cuando se usa sola, la sílice funde a muy alta temperatura (1649°C) y forma un cristal sumamente duro y estable. Sin embargo, al calentarse se combina con diferentes fundentes a temperaturas mucho más bajas para formar vidrio, y con los compuestos de alúmina para formar la estructura refractaria de un cuerpo. Un aumento del contenido de sílice de un barniz tiene el efecto de elevar las temperaturas de maduración, así como el aumentar su dureza y resistencia al desgaste. En un barniz, la adición de sílice disminuye la expansión térmica; en un cuerpo la aumenta.

- Características físicoquímicas:

Fórmula:	SiO <sub>2</sub>
Peso molecular:	60

Composición porcentual: Si-46.66%; O-53.34%.

Forma mineral: Dolomita, pedernal, cuarzo, arena.

Peso específico: 2.33-2.65

Punto de fusión: 1710°C

Punto de ebullición: 2230°C

Dureza: 6.5-7

Apariencia física: Cristales incoloros o polvo blanco; insípido e incoloro. Combina químicamente con la mayoría de los óxidos metálicos, no combustible, funde a cristal con el coeficiente de expansión más bajo conocido. Conductividad termal aproximadamente la mitad que el cristal. Tiene alta constante dieléctrica; gran resistencia al calor y al choque térmico.

Solubilidad: Insoluble en agua y ácidos excepte con ácido clorhídrico, cuando está finamente dividido y es amorfo se funde con álcalis caústicos calientes.

Toxicidad: Por inhalación, exposición constante al polvo puede producir silicosis.

#### SIANITA NEPELINICA.

Se trata de un material aproximadamente similar al fel despate, uno de los principales usos es como sustituto del

feldespato p $\acute{o}$ tasico para disminuir las temperaturas de maduraci $\acute{o}$ n. Tambi $\acute{e}$ n produce un intervalo de quemado m $\acute{a}$ s amplio y aumenta la expansi $\acute{o}$ n t $\acute{e}$ rmica, lo que a su vez, disminuye la tendencia del barniz al cuarteo. Su uso en barnices es muy similar al del feldespato p $\acute{o}$ tasico, excepto que disminuye el punto de fusi $\acute{o}$ n.

#### SUBNITRATO DE BISMUTO.

Por lo general contiene impurezas como carbonates de ars $\acute{e}$ nico, plomo y plata. Funde a baja temperatura y se usa principalmente para producir lustres met $\acute{a}$ licos aperlados en condiciones reductoras.

#### - Caracter $\acute{i}$ sticas fisicoqu $\acute{i}$ micas:

Formula:  $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 286.98

Composici $\acute{o}$ n porcentual: Bi-72.83%; O-22.3%; N-4.87%.

Peso espec $\acute{i}$ fico: 7.56

Punto de fusi $\acute{o}$ n: Descompone a 260 $^{\circ}$ C

Apariencia f $\acute{i}$ sica: Polvo blanco y pesado, ligeramente higrosc $\acute{o}$ pico que da reacci $\acute{o}$ n  $\acute{a}$ cida al papel tornasol h $\acute{u}$ medo.

Solubilidad: Soluble en  $\acute{a}$ cidos; insoluble en agua y alcohol.



SULFATO DE COBRE.

Fórmula:  $CuSO_4$   
Peso molecular: 159.61  
Composición porcentual: Cu-39.81%; S-20.09%; O-40.10%.  
Forma mineral: Chalcantita.  
Sistema cristalino: Cristales triclinicos o granulos azules o polvo transparente azul.  
Peso específico: 2.984  
Apariencia física: Cristales o granulos azules de sabor metálico que da nauseas. Pierde 2 moléculas de agua a 30° dos más a 110° y empieza a ser anhidro a 250° C.  
Toxicidad: Fuertemente irritante; 960 mg/kg.

SULFATO DE MERCURIO.

- Características fisicoquímicas:

Fórmula:  $HgSO_4$   
Peso molecular: 477.29  
Composición porcentual: Hg-30.68%; S-6.45%; O-12.87%.  
Peso específico: 7.56  
Punto de fusión: Descompone al calentar.  
Apariencia física: Polvo blanco a amarillo.  
Solubilidad: Casi insoluble en agua; soluble en ácido sul-

fúrico caliente y ácido nítrico diluido.

Toxicidad: Muy tóxico.

## CAPITULO IV

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### IV PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

La revisión profunda de la literatura existente, así como la experiencia al respecto y el ensayo en el laboratorio permiten depurar las formulaciones probables a ensayarse.

El trabajo experimental parte de la formulación de las muestras sobre las que se enfoca el estudio y posteriormente se sigue el método de preparación y aplicación elegido.

##### 4.1 FORMULACION DE MUESTRAS.

###### Muestra # 1

Frita # 1	93.0%
Subnitrate de bismuto	5.0%
Acido bórico	2.0%

###### Muestra # 2

Frita # 1	87.0%
Oxido de estaño	3.0%
Nitrato de plata	4.0%
Subnitrate de bismuto	1.0%

Muestra # 3

Colemanita	78.2%
Sianita nefelínica	15.2%
Oxido de fierro rojo	4.0%
Subnitrate de bismuto	1.8%
Resina	0.8%

Muestra # 4

Pedernal	35.24%
Borax	27.36%
Oxido de cinc	19.38%
Feldespató de sodio	9.55%
Carbonato de bario	3.95%
Carbonato de potasio	3.32%
Yeso	1.14%
Carbonato de cobre	0.06%

Muestra # 5

Frita # 2	84.4%
Caolin	12.6%
Carbonato de cobalto	3.0%

Muestra # 6

Plomo rojo	59.2%
Pedernal	21.6%
Caolin	11.8%
Oxido de cobalto	2.1%
Feldespato de sodio	1.8%
Dióxido de manganeso	1.3%
Oxido de cobre	1.3%
Oxido de fierro negro	0.9%

Muestra # 7

Borax	56.0%
Pedernal	26.0%
Colemanita	11.0%
Carbonato de manganeso	5.0%
Oxido de fierro rojo	2.0%

Muestra # 8

Colemanita	72.4%
Arcilla amarilla	25.2%
Oxido de cobre negro	1.8%
Carbonato de cobalto	0.6%

Muestra # 9

Plomo rojo	60.0%
Oxido de cobre	9.0%
Feldespatato de sodio	7.6%
Federal	7.6%
Dióxido de manganeso	6.0%
Oxido de cobalto	3.5%
Caolin	2.9%
Yeso	2.9%
Oxido de fierro rojo	0.5%

Muestra # 10

Colemanita	60.0%
Sianita nefelínica	25.5%
Carbonato de litio	10.0%
Carbonato de cobre	3.0%
Dióxido de manganeso	1.5%

Muestra # 11

Plomo blanco	50.0%
Feldespatato de potasio	24.0%
Federal	14.0%

Tintura de cadmio-selenio	5.0%
Caolin	4.0%
Nitrato de cobre	3.0%

Muestra # 12

Frita # 2	49.3%
Colemanita	49.3%
Oxido de cobre negro	2.4%
Dióxido de manganeso	1.0%

Muestra # 13

Acido bórico	27.5%
Yeso	17.4%
Pedernal	16.6%
Caolin calcinado	12.4%
Litargirio	11.8%
Carbonato de sodio	10.1%
Subnitrato de bismuto	2.8%
Sulfato de cobre	1.1%
Carbonato de cobalto	0.3%



Muestra # 14

Frita # 2	70.0%
Caolin	10.0%
Yeso	3.0%
Oxido de estaño	5.0%
Oxido de cobalto	4.0%
Dióxido de manganeso	3.0%

Muestra # 15

Colemanita	68.0%
Feldespato de potasio	25.0%
Oxido de estaño	5.0%
Nitrato de plata seco	2.0%

Muestra # 16

Plomo blanco	67.2%
Arcilla roja	28.0%
Carbonato de cobre	2.8%
Subnitrato de bismuto	2.0%

Muestra # 17

Colemanita	60.0%
------------	-------

Sianita nefelínica	27.0%
Pedernal	3.0%
Oxido de estaño	5.0%

Muestra # 18

Plomo rojo	50.0%
Pedernal	30.3%
Acido bórico	7.5%
Carbonato de potasio	5.6%
Carbonato de cobre	2.8%
Nitrato de plata seco	1.5%
Oxido de zinc	0.9%
Oxido de estaño	0.9%

Muestra # 19

Litargirio	43.6%
Sílice	32.2%
Caolin calcinado	11.3%
Carbonato de sodio	3.7%
Subnitrato de bismuto	2.7%
Sulfato de cobre	1.5%

Muestra # 20

Plomo rojo	47.9%
Arcilla amarilla	19.0%
Vidrio molido	18.0%
Pedernal	9.6%
Caolin	2.4%
Nitrato de plata seco	1.2%
Subnitrato de bismuto	1.1%
Carbonato de cobre	0.8%

Muestra # 21

Litargirio	40.9%
Sílice	24.1%
Yeso	17.1%
Caolin calcinado	13.4%
Subnitrato de bismuto	3.1%
Sulfato de cobre	1.4%

Muestra # 22

Acido bórico	32.1%
Yeso	20.3%
Pedernal	20.1%

Caolin calcinado	16.5%
Carbonato de sodio	3.8%
Sulfato de cobre	1.9%
Carbonato de cobalto	0.3%

Muestra # 23

Fleoso rojo	32.0%
Feldespatos de sodio	19.5%
Pedernal	19.0%
Borax	4.5%
Subnitrate de bismuto	2.0%
Carbonato de potasio	2.0%
Caolin	2.0%
Dicromato de potasio	2.0%

Muestra # 24

Carbonato de potasio	29.4%
Pedernal	22.9%
Caolin calcinado	13.5%
Acido bórico	12.2%
Yeso	5.7%
Subnitrate de bismuto	3.8%

Carbonato de sodio	2.9%
Oxido de zinc	2.0%
Sulfato de cobre	0.9%
Nitrato de plata seco	0.5%

Muestra # 25

Feldespato de sodio	24.2%
Borax	23.3%
Floro blanco	17.5%
Pedernal	11.6%
Yeso	10.5%
Oxido de estaño	8.4%
Nitrato de plata seco	3.2%
Carbonato de sodio	0.7%
Caolin	0.5%

Muestra # 26

Arcilla amarilla	80.0%
Subnitrato de bismuto	16.0%
Nitrato de plata seco	4.0%

Muestra # 27

Arcilla amarilla	71.99%
Sulfato de cobre	26.87%
Nitrato de plata seco	1.15%

Muestra # 28

Arcilla roja	70.0%
Carbonato de cobre	30.0%

Muestra # 29

Carbonato de cobre	45.0%
Arcilla amarilla	43.0%
Sulfato de mercurio	10.0%
Nitrato de plata seco	2.0%

Muestra # 30

Oxido de estaño	53.3%
Sulfato de cobre	46.7%

Muestra # 31

Sulfato de cobre	48.5%
Sulfato de mercurio	48.5%

Nitrato de plata seco 3.0%

Frita # 1

Carbonato de sodio 63.0 g

Carbonato de calcio 50.0 g

Acido bórico 61.93 g

Sílice 120.0 g

Frita # 2

Tetraóxido de plomo 70.0%

Sílice 20.0%

Borax 10.0%

Tintura de cadmio-selenio

Oxido de cadmio 8.0%

Sulfuro de cadmio 72.0%

Selenio 20.0%

4.2 PREPARACION DE MUESTRAS.

La preparación de los pigmentos sigue los pasos básicos secuenciados en el diagrama de flujo ilustrado en la figura

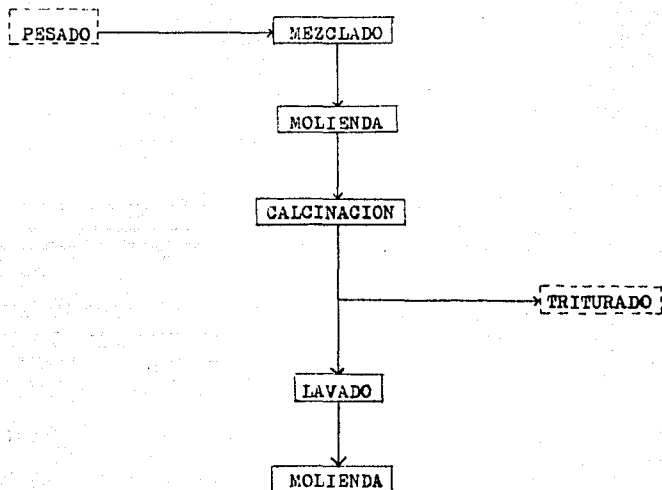


FIGURA 4.1

#### I MEZCLADO.

Se pesa cada uno de los componentes y se muelen por separado. A continuación se mezclan en el mortero hasta lograr una buena integración, lo cual se comprueba pasando la punta de una espátula sobre una muestra pequeña del pigmento ésta deberá mostrar un color bien definido, sin rayas de componentes no integrados, sin grumos y de consistencia homogénea.



## II MOLIENDA.

Una vez efectuada la mezcla se procede a la molienda, la cual puede hacerse en seco o por vía húmeda, ya sea en molino de bolas o en el mismo mortero.

Los pigmentos objeto del presente estudio se muelen en mortero por vía húmeda, empleando como vehículo agua.

El tamaño de partícula debe ser tal, que al final de la molienda pase un tamiz de malla 100.

## III CALCINACION.

La calcinación es el paso crítico en la preparación de los pigmentos ya que de ello depende la estabilidad que presentará a la temperatura de aplicación final.

Dado que la temperatura de la calcinación debe ser al menos igual a la de cocción posterior del pigmento sobre la piedra, en este caso las calcinaciones se efectuaron a 1050°C (cono 05), en horno eléctrico, con un tiempo de calcinación de 30 minutos.

Posterior a la calcinación el pigmento se tritura para realizar el siguiente paso.

## IV LAVADO.

El lavado se efectúa a fin de eliminar sales solubles

que pueden provocar efectos no deseados como dispersión o disminución del tono.

El lavado se hace con agua caliente para eliminar por disolución los cromatos o dicromatos que pueden dar color y los boratos que pueden formar una piel sobre el pigmento.

#### V MOLIENDA.

La molienda se efectúa por vía húmeda, hasta llegar a un tamaño de partícula tal que pase por un tamiz de malla 200.

#### 4.3 APLICACION DE PIGMENTOS.

La aplicación de los pigmentos preparados se lleva a cabo siguiendo el proceso señalado en los apartados anteriores; se pinta con pincel sobre una superficie previamente vidriada, empleando aceite mineral como vehículo.

La pieza aplicada se somete a quemado, elevando la temperatura hasta  $1050^{\circ}\text{C}$  (cono 05) y manteniéndola por espacio de 30 minutos (tiempo de quemado), al transcurso de los cuales se enfría el horno hasta  $800^{\circ}\text{C}$  y a esta temperatura se provoca una atmósfera reductora que se mantiene hasta lle-

gar a 500°C.

La atmósfera reductora es básica para generar la iridiscencia en los pigmentos y se obtiene en este caso empleando diferentes sustancias orgánicas con diferente capacidad reductora debido a que el horno utilizado es eléctrico.

En el presente trabajo se ensayaron las siguientes sustancias:

- a) Naftalina.
- b) Resina de pino.
- c) Leña.
- d) Carbón.

Se introducen en el horno pulverizadas en un crisel refractario y se alimenta constantemente, para lograr que se lleve a cabo el período de reducción.

Posteriormente la pieza se deja enfriar a temperatura ambiente y finalmente se pule, quedando terminada en este punto.

#### 4.4 RESULTADOS.

En la tabla 4.1 se pondrán de manifiesto las diferencias existentes del pigmento en las dos atmósferas con las que se

trabajo.

TABLA 4.1

MUESTRA	ATMOSFERA OXIDANTE	ATMOSFERA REDUCTORA
1	Incoloro	Café metálico
2	Lila	Negro azulado iridiscente
3	Paja	Azul dorado iridiscente
4	Incoloro	Gris azul metálico
5	Azul	Gris iridiscente
6	Azul	Gris mate iridiscente
7	Canela	Gris dorado iridiscente
8	Azul	Rojo gris iridiscente
9	Negro azulado	Rojo cobre
10	Verde	Rojizo violeta iridiscente
11	Verde	Negro iridiscente
12	Verde	Gris perla metalizado
13	Azul	Negro cobrizado
14	Incoloro	Gris azul iridiscente
15	Blanco	Amarillo gris iridiscente
16	Verde	Cobrizado negro iridiscente
17	Blanco	Gris acero iridiscente
18	Verde	Negro violeta verde iridiscente

REGISTRA	ATMOSFERA OXIDANTE	ATMOSFERA REDUCTORA
19	Verde	Rojizo cobre iridiscente
20	Verde	Negro azul violeta metalizado
21	Verde	Negro dorado
22	Azul	Plateado
23	Amarillo	Negro violeta verde azul
24	Azul	Negro verde iridiscente
25	Blanco	Negro gris iridiscente
26	Café	Café dorado
27	Verde	Café mate iridiscente
28	Verde	Verde rojizo metalizado
29	Verde	Gris iridiscente dorado
30	Verde	Rojo verde amarillo
31	Verde	Café rojizo iridiscente.

## CAPIULO V

### ANALISIS

## V ANALISIS.

El método más usual para efectuar el análisis de pigmentos cerámicos es por medio de rayos X, el cual permite conocer la estructura cristalina del pigmento.

Alternativamente el estudio de los diagramas de fases conduce al conocimiento de la composición de un pigmento a una condiciones específicas de temperatura y presión.

Así pues, empleando estos dos elementos puede definirse con claridad la estructura y composición de cualquier pigmento.

### 5.1 DIFRACCION DE RAYOS X.

La difracción es la interacción entre el vector eléctrico de radiación X y los electrones de la materia por la que esta provoca dispersión. Cuando son dispersados rayos X por el medio asiente ordenado de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

Ley de Bragg. Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo  $\theta$ , una parte es

dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión (Fig. 5.1).

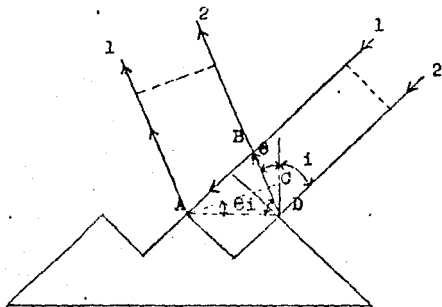


FIGURA 5.1

Los requisitos para la difracción son:

- 1) El espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación.
- 2) Los centros de dispersión deben de estar distribuidos especialmente en una forma muy regular.



Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se representa en la figura 5.2

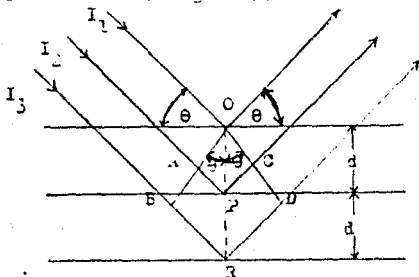


FIGURA 5.2

En la figura un haz estrecho incide en la superficie del cristal con un ángulo  $\theta$ ; hay dispersión como consecuencia de la acción recíproca de la radiación con los átomos situados en O, P y R. Si la distancia donde n es un entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD, y el cristal reflejará la radiación X. De donde:

$$AP + PC = n$$

$$AP = PC = d \text{ sen } \theta$$

en la cual d es la distancia interplanar del cristal.

Así podemos escribir que las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz con ángulo  $\theta$  son:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Ecuación de Bragg.

Los rayos X son reflejados del cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición que:

$$\operatorname{sen} \theta = n\lambda/2d$$

En todos los demás ángulos hay interferencia constructiva.

#### 5.1.1 METODOS DE DIFRACCION DE RAYOS X.

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado una riqueza de importante información a la ciencia y la industria. Mucho de lo que se conoce como la disposición del espaciamiento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción. Además dichos estudios han contribuido a una comprensión de las propiedades físicas de metales, materiales poliméricos y otros sólidos. Actualmente, el trabajo de difracción de rayos X es de gran importancia en la elucidación de estructuras.

La difracción de rayos X proporciona también un medio cómodo y práctico para la identificación cuantitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el tipo de difracción de rayos X es único para

cada sustancia cristalina. Así, si puede hallarse una coincidencia exacta entre el tipo de una muestra desconocida y una auténtica, puede suponerse su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una muestra. El método puede proporcionar datos difíciles o imposibles de obtener por otros medios.

#### 5.1.2 MEDICION DE LA DIFRACCION DE RAYOS X.

Preparación de la muestra. Para estudios de difracción analíticos, la muestra se reduce a un polvo fino y homogéneo el enorme número de pequeños cristalitas se orienta en todas las direcciones posibles; así cuando un haz de rayos X atraviesa el material, un número importante de partículas puede esperarse que se orienten de tal modo que cumplan la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible espaciamiento interplanar.

Las muestras pueden mantenerse en el haz en tubos capilares de vidrio de pared delgada o celofán. Alternativamente, puede mezclarse una muestra con un aglutinador no cristalino apropiado y moldearse.

### 5.1.3 INTERPRETACION DE PATRONES DE DIFRACCION.

La identificación de una especie por su patrón de difracción del polvo se basa en la posición de las líneas, (en términos de  $\theta$  o  $2\theta$ ) y sus intensidades relativas. El ángulo de difracción  $2\theta$  se determina por el espaciamiento entre un conjunto particular de planos; con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia  $D$  se calcula fácilmente partiendo de la longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y la clase de centros de reflexión atómica que existen en cada conjunto de placas.

La identificación de los cristales es empírica. La American Society for Testing Materials (ASTM) publica tarjetas para archivo que contienen espaciamientos de intensidades de línea relativas para compuestos puros; se han compilado datos de casi 10 000 materiales cristalinos.

Para fines de identificación, las tarjetas se clasifican por orden de espaciamiento  $d$  de la línea más intensa; pueden escogerse entonces tarjetas que identifiquen compuestos con espaciamientos  $d$  para la línea más intensa comprendidos entre unas pocas centésimas de Angstrom del valor experimental. Se logra más eliminación de posibles compues-

tos considerando el espaciamiento de la segunda línea más intensa, luego la tercera, y así sucesivamente. De ordinario, tres o cuatro espaciamientos sirven para identificar el compuesto.

Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos la identificación es más compleja. En este caso, se usan varias combinaciones de las líneas más intensas hasta que pueda encontrarse una correspondencia.

Midiendo la intensidad de las líneas de difracción y comparándola con los estándares, es posible también un análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.

## 5.2 DIAGRAMAS DE FASE EN CERAMICA.

Un diagrama de fase muestra que fases pueden existir bajo ciertas condiciones. En cualquier sistema las condiciones de equilibrio están dadas en función de tres variables que son: temperatura, presión y composición.

### 5.2.1 SISTEMAS DE UN COMPONENTE.

Los sistemas de un componente no son de gran importancia en los estudios de cerámica, aunque un notable ejemplo es el de la sílice; el diagrama de fase el cual es mostrado

de la figura 5.3 a y b. Las inversiones y conversiones son mostradas, los puntos recortados representan las fases inestables bajo condiciones de equilibrio.

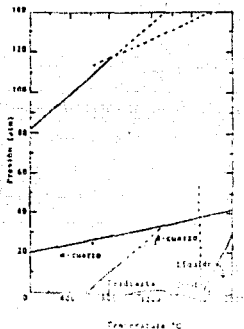


FIGURA 5.3 a

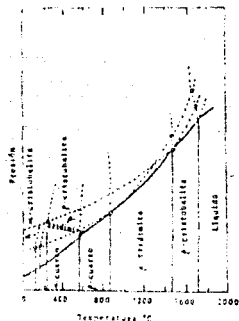


FIGURA 5.3 b

La figura 5.3 a es una representación de los cambios de los minerales de la sílice. Esto implica que la presión de vapor de la sílice se incrementa con la temperatura, pero el valor de la presión no puede ser precisado definitivamente.

La posición de la línea del líquido y esta variación con la temperatura es especulativa. El cuarzo y la tridimita pueden ambos fundirse bajo una presión considerable sin previa conversión a cristobalita; las temperaturas de fusión son consideradas a temperaturas más baja que la de la cristo

bolita.

La figura 5.3 b ilustra la relación de las formas densas de la sílice, coesita y stishovita, en relación al cuarzo. Presiones muy altas son involucradas y a estos valores la cristobalita y tridimita no tienen virtualmente estabilidad.

Las reacciones entre los materiales cerámicos, generalmente involucran solo fases sólida y líquida. El estado gaseoso es de poca consecuencia y por consiguiente puede ser despreciado.

#### 5.2.2 SISTEMAS BINARIOS O DE DOS COMPONENTES.

En estos sistemas sólo hay dos variables a considerar, es decir temperatura y composición, y como el último puede ser representado por un eje, un simple diagrama puede ser estructurado con temperatura como la ordenada y composición como la abscisa. Cualquier mezcla puede ser representada por un punto a lo largo del eje horizontal.

La interacción entre 2 componentes puede ser de más de un tipo y consecuentemente varios diagramas de equilibrio son obtenidos, lo cual puede ser establecido por cuatro casos generales.

1.- Donde los dos componentes son miscibles en el estado

sólido o líquido.

2.- Donde los componentes no se mezclan (inmiscibles) en la fase sólida pero completamente miscibles en la región líquida.

3.- Donde la formación completa entre los dos componentes tiene lugar.

4.- Donde los componentes son mutuamente solubles o miscibles en ambos estados sólido y líquido.

Los cuatro grupos son representados en mezclas cerámicas y frecuentemente sistemas de dos componentes pueden, con composiciones diferentes o temperaturas, mostrar más de un comportamiento. Idealmente, sin embargo, los cuatro grupos pueden ser tratados separadamente con un diagrama típico para cada deducción.

Hay varios sistemas binarios de importancia para cerámicos, y cantidades de condiciones de equilibrio de fase son encontradas.

El diagrama sílice/alúmina es quizás el más comúnmente encontrado en el sistema binario. El diagrama de fase es ilustrado en la figura 5.4

Los sistemas binarios de componentes complejos, aunque es de lo más común a considerar en diagramas de equilibrio



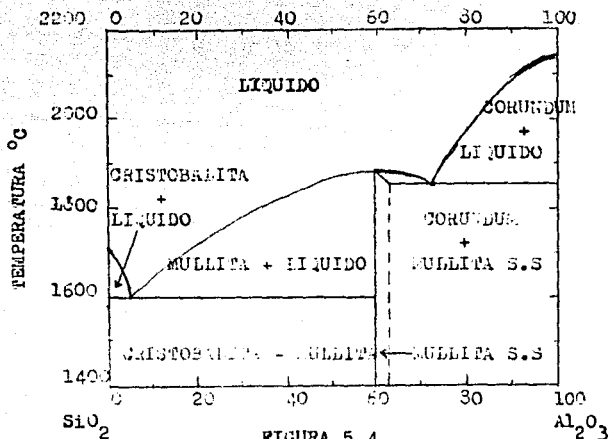


FIGURA 5.4

en términos de los más simples componentes, frecuentemente conviene seleccionar compuestos complejos para este propósito. Una pequeña región de un sistema ternario o multicomponente puede ser más claramente apreciado por la construcción del campo binario entre dos compuestos los cuales son formados en la mezcla; de hecho un diagrama ternario de equilibrio es frecuentemente construido por información dada de mezclas hechas de dos componentes en proporciones definidas. Un ejemplo simple del uso de componentes complejos es mostrado en la figura 5.5

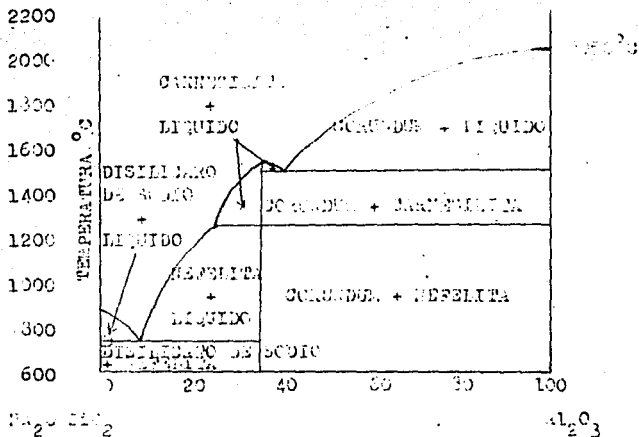


FIGURA 5.5

5.2.3 DIAGRAMAS TERNARIOS O DE TRES COMPONENTES.

Cuando el número de componentes en un sistema es incrementado a tres, el total posible de variables independientes es cuatro. Hay presión, temperatura y 2 concentraciones. Si un sistema ternario provisto de 2 componentes de concentraciones conocidas, la tercera puede ser implícita; así la composición puede ser exactamente definida con solo dos concentraciones variables.

Un ejemplo es el sistema alúmina-sílice-borax y se muestra el diagrama en la figura 5.6

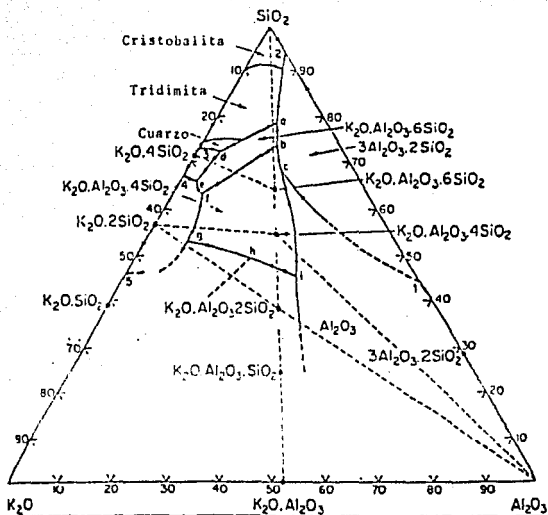


FIGURA 5.6

#### 5.2.4 SISTEMAS CUATERNARIOS Y MULTICOMPONENTES.

Como el número de componentes en un sistema es incrementado las posibles condiciones de equilibrio se extienden rápidamente. Esto ha sido mostrado, que la representación ternaria requiere 3 sistemas binarios trasladados en 3 dimensiones y esto incrementa los componentes a 4 involucrando no menos de 4 sistemas ternarios y 6 sistemas binarios combinados todos.

Los sistemas cuaternarios pueden ser construidos gráfi

canente a lo largo de 4 bordes de un tetraedro equilatero. Cada esquina corresponde a 100% de un componente y así, la composición de cualquiera de las mezclas de 4 componentes puede ser llenado, descrito por un modelo especial semejante a la figura 5.7

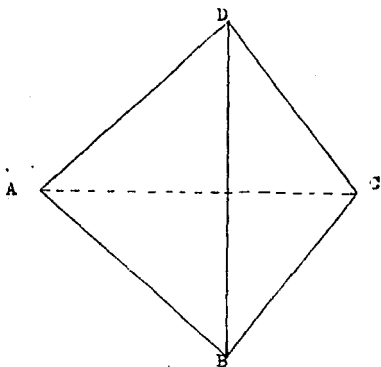


FIGURA 5.7

#### 5.2.5 METODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO.

El equilibrio implica que todas las reacciones entre los componentes de cualquier mezcla preceden a completarse bajo las condiciones específicas experimentales y que no hay cambios adicionales en los productos, si las mismas condiciones son mantenidas por un período infinito de tiempo. Reacciones entre componentes sólidos son frecuentemente muy

bajas, particularmente donde las proporciones de difusión son bajas como en varias mezclas de silicatos. Consecuentemente, esto es dudoso ya sea que las condiciones de equilibrio son alcanzadas, en varios casos, en los períodos de tiempo factible para experimentación en el laboratorio, el simple calentamiento de los componentes de mezcla a temperaturas específicas igualmente para largos períodos, es insuficiente alcanzar el equilibrio en varios sistemas cerámicos.

CURVAS DE CALENTAMIENTO. En la práctica la aparición de una fase en una cierta mezcla es muy rápida (algunas veces instantáneo) que cambio de temperatura puede ser detectado en una temperatura bien definida o cualquier curva de calentamiento o enfriamiento. Esto es producido por los cambios en el calor latente el cual acompaña la fusión o cristalización de fases. Las líneas límite de fase pueden ser establecidas con certeza y no hay necesidad de identificar los productos de equilibrio en un vasto rango de mezclas en orden a derivar el diagrama de equilibrio completo.

Las mezclas cerámicas, no prestan buena disposición por ellas mismas a un tratamiento semejante, las fases cristali-

nas formadas también lentamente a producir una pronunciación y superenfriado es un fenómeno común.

MÉTODOS DE QUEMADO. Cuando los sistemas de silicatos son estudiados otro rasgo distintivo muy verdadero es una fase vidriada fácilmente formada, esto puede persistir y cristalizar solo con igual dificultad bajo condiciones prolongadas de prueba. De aquí las determinaciones de los diagramas de fase para sistemas cerámicos requieren técnicas especiales.

Es aconsejable asegurar que el equilibrio ha sido alcanzado por la especie quemada y otra vez calentando y remojada a la misma temperatura. Si después del quemado las fases no han sido materialmente alteradas, el equilibrio puede ser asumido de otro modo, un tratamiento adicional es necesario.

Si las pruebas son transportadas fuera en temperaturas donde el líquido no se puede formar en un tiempo considerable la mezcla de componentes a una temperatura en exceso de que en la cual la determinación de fase estará hecha. La masa reaccionará más rápidamente y llegará a ser más uniforme y en relación con alcanzar el equilibrio en la temperatu

ra deseada más rápidamente que de otro modo.

Un cuerpo quemado mostrará cristales desarrollados en la temperatura de remojado y también un vidrio, la fase homogénea la cual ha sido formada desde cualquier líquido presente en la masa calentada. Una examinación microscópica en conjunción con análisis por rayos X son los métodos más valiosos de fase de identificación.

Cualquier fase cristalina tiene una rápida transición en temperaturas abajo que de las de prueba, obviamente, cuando puede dar resultados engañosos: esto es posible, sin embargo, teniendo en cuenta cambios semejantes y si el mecanismo de transición es conocido, deduciendo que la fase original está presente.

Cuando los componentes forman soluciones sólidas, la determinación de fases es grandemente complicada. En la mayoría de los casos ni el microscopio o determinaciones por rayos X son adecuadas para indicar la composición de la solución sólida y esto es necesario separar las fases y analizar cada uno individualmente.

**ESTUDIOS DE SISTEMAS DE MODELO.** Las mezclas de silicatos y otras composiciones de interés en las fusiones cerámicas

solo a temperaturas altas donde las dificultades de observación y medida son muy eminentes.

Por medio de estudios se ha demostrado que relaciones de fase similar existen entre algunos fluoruros y óxidos, pero los cambios en los fluoruros tienen lugar a más bajas temperaturas y puede ser estudiado más convenientemente.

#### 5.2.6 IMPORTANCIA DE LOS DIAGRAMAS DE FASE EN ESTUDIOS CERAMICOS.

Aunque esto es indudablemente un hecho que la mayor parte de los cuerpos cerámicos no alcanzan el equilibrio bajo condiciones normales fabricadas, los diagramas de equilibrio son de un gran valor y el uso incrementado esta siendo hecho de la información que ellos contienen. Estos deben ser usados con cuidado porque los materiales en crudo son frecuentemente también impuros, ni ser considerada como una mezcla simple de componentes.

Los diagramas de equilibrio son valiosos por:

- 1.- Predicen los cambios responsables a ocurrir en un cuerpo sobre un quemado prolongado.
- 2.- Indican la más baja temperatura en la cual el líquido será establecido en una mezcla de componentes y también la



cantidad de líquido semejante.

- 3.- Determinan la naturaleza del enlace en un material cerámico quemado o artículo ya sea vídrioso o cristalino.
- 4.- Sugieren la aproximación del punto de fusión del cuerpo.
- 5.- Desarrollan nuevas composiciones del cuerpo el cual posee propiedades inusitados y deseables en la práctica.
- 6.- Evitan composiciones o componentes los cuales pueden guiar a defectos en el cuerpo de cerámica.
- 7.- Composiciones de escoria facilitan a ser predecidas confirmando el máximo beneficio a el proceso de fundido, no son excesivamente corrosivos a los refractarios.
- 8.- Por estudio de la solución sólida y el comportamiento, controlando características magnéticas y eléctricas, pueden ser frecuentemente modificados a un grado extraordinario.

Este es un aspecto de estudios de equilibrio de fase los cuales son de una considerable importancia en el campo de semi-conducción y como un recurso de difícil reducción y la tendencia a un choque térmico.

Hasta ahora recientes se acostumbra disgregar los efectos de presión cuando se estudia sistemas cerámicos en equilibrio. Componentes gaseosos los cuales rodean las artículos fuente el quemado son ahora conocidos teniendo un mar-

cado efecto.

Estos efectos son estudiados con gran interés, la tecnología de la producción cerámica mejora, principios semejantes indudablemente jugarán un mejor papel en la optimización de composiciones cerámicas existentes sobre las propiedades subsecuentes.

Esta información se ha derivado desde un estudio de diagramas de equilibrio en los sistemas, los cuales son principalmente líquidos a temperaturas de quemado, donde las fases presentes frecuentemente se aproximan al equilibrio.

Las mezclas en las cuales no contienen fases sólidas hasta que la temperatura es baja, virtualmente se congelará y previene la formación de cristales. La formación de compuestos incongruentes siempre implica un cambio el cual tiene lugar en gran parte en el estado sólido. Las reacciones de difusión de este tipo son invariablemente lentas y son fácilmente suprimidas si la viscosidad del sistema es alta y el enfriado es relativamente rápido.

## CAPITULO VI

### DIMENSIONES

## VI CONCLUSIONES.

De este trabajo podemos concluir:

- 1.- Las formulaciones presentadas son fáciles de preparar, por lo que son reproducibles en forma muy sencilla.
- 2.- Los pigmentos deben estar perfectamente molidos o de lo contrario presentan defectos en la terminación de las piezas como granos en la superficie.
- 3.- La utilización de semillas del tipo de composición semejante a las inportadas produce el pigmento deseado.
- 4.- Los pigmentos deben su iridiscencia a la deposición de un metal provocada por la presencia de una atmósfera reductora.
- 5.- La iridiscencia depende de la materia orgánica que se utilice como fuente reductora.
- 6.- Este tipo se obtiene a una temperatura y presión específicas a una concentración dada.
- 7.- El tonaloidal del pigmento (claro u oscuro) es función directa del tiempo de reducción a que se somete la pieza aplicada con el pigmento.
- 8.- Es muy importante llevar a cabo la reducción por separado en cada muestra ya que influye grandemente cambiando el color y/o contaminándose entre sí.

9.- Se hace el análisis de rayos X de cada almento cuando se prepara y posteriormente cuando se ha calcinado y aplicado, en este último se encuentra en estado vítreo por lo que no es posible determinar la estructura. Por medio de los diagramas de fase se podrían hacer determinaciones pero sería necesario variar las condiciones de temperatura y concentración para obtener el diagrama; este es un punto muy importante para nuevos estudios sobre este tema.

## CAPITULO VII

## BIBLIOGRAFIA

VII BIBLIOGRAFIA.

- 1) Conrad, J. A.

Ceramic Formulas

McMillan

1974

- 2) Cullen, W.

Ceramic Glazes

3rd Edition

Addison-Wesley

1971

- 3) Dado, A. E.

Diccionario de cerámica

Ediciones Omega

1974

- 4) Grimshaw, L. W.

The Chemistry and Physics of Clays

4th Edition

Ernest Benn Limited

1980

- 5) Jofre Garfias Ana Luisa

Pigmentos cerámicos

TESIS

1986

- 6) Kirk, R. B. y Othener, D. I.

Enciclopedia de tecnología química

1<sup>a</sup>. Edición

U.F.E.H.A.

1962

- 7) Norton, P. H.

Elements of Ceramics

2nd Edition

Addison Wesley

1971

- 8) Roshes, D.

Clay and Glazes for Potter

Chelton Book Company

1969

- 9) Singer, F y Singer, S. S.

Cerámica Industrial

Vol. I, II, III.

Ediciones URMO

1971

- 10) Skoog, D. A. y West, G. M.

Análisis instrumental

Ed. Interamericana

1962.



11) Taylor, H. F. W.

Enciclopedia de la Química Industrial

Tomo 2, Vol. II

Ediciones URMO

1971