

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

O. Ruiz⁽¹⁾, F. Sanmiguel⁽¹⁾, A. Tolosa⁽²⁾, N. Alcón⁽²⁾.

⁽¹⁾ TORRECID, S.A. (www.torrecid.com) . España

⁽²⁾ INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ÓPTICA, COLOR E IMAGEN (AIDO). España.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los aspectos más relevantes de los pavimentos y revestimientos cerámicos es su diseño. De hecho, las últimas innovaciones del sector cerámico (decoración por inyección de tinta, soportes de espesor reducido, etc) han ido encaminadas a potenciar este aspecto, creando nuevos conceptos estéticos y aplicaciones de alto valor añadido. En este sentido, dentro del diseño, el color, constituye una herramienta fundamental.

Desde un punto de vista científico, el color se puede considerar el resultado de una respuesta óptica generada como consecuencia de la interacción entre la radiación visible y el material que aporta la coloración (pigmentos cerámicos fundamentalmente en el caso de los materiales cerámicos). Concretamente, uno de los parámetros característicos en el estudio del comportamiento óptico de un material es el índice de refracción.

Cuando un haz de luz que se propaga en un medio n_1 ingresa a otro distinto n_2 , una parte del haz se refleja permaneciendo en el medio inicial mientras que otra parte sufre una refracción, es decir, interacciona con el segundo medio y se produce un cambio de dirección del haz.

Dicho cambio de dirección del haz se explica por una variación en la velocidad de propagación de la luz. La relación entre la velocidad de la luz en el vacío y en un material se define como índice de refracción y se representa por n , de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$n = \frac{c_0}{v} \quad [1]$$

donde c_0 la velocidad de la luz en el vacío (3×10^8 m/s) y v la velocidad de la luz en el material.

Asimismo, la relación entre el ángulo de incidencia (θ_1) y el ángulo de refracción (θ_2) de un haz de luz cuando atraviesa dos medios de diferente índice de refracción viene expresada a través de la Ley de Snell:

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2 \quad [2]$$

Estrictamente hablando, la ecuación [2] únicamente es válida para materiales perfectamente transparentes. En los materiales que presentan cierta absorción, como es el caso de los pigmentos cerámicos, se emplea una ecuación compleja que agrupa el cambio de velocidad de la luz en el medio (parte real) y la absorción (o reflectancia) del material (parte imaginaria):

$$\tilde{n} = n + ik \quad [3]$$

donde k es el coeficiente de extinción (a veces denominado índice de absorción).

En consecuencia, se puede considerar que el índice de refracción es una propiedad intrínseca de un material, que se manifiesta como consecuencia tanto de fenómenos de interacción de la luz con la materia (absorción-reflectancia) como de cambios en la velocidad de propagación de la misma. Debido a esa conjugación entre las características de absorción-reflectancia de un material y el índice de refracción, es posible calcular el valor de n a partir de la medida de la Reflectancia y la posterior aplicación de la ecuación de Fresnell:

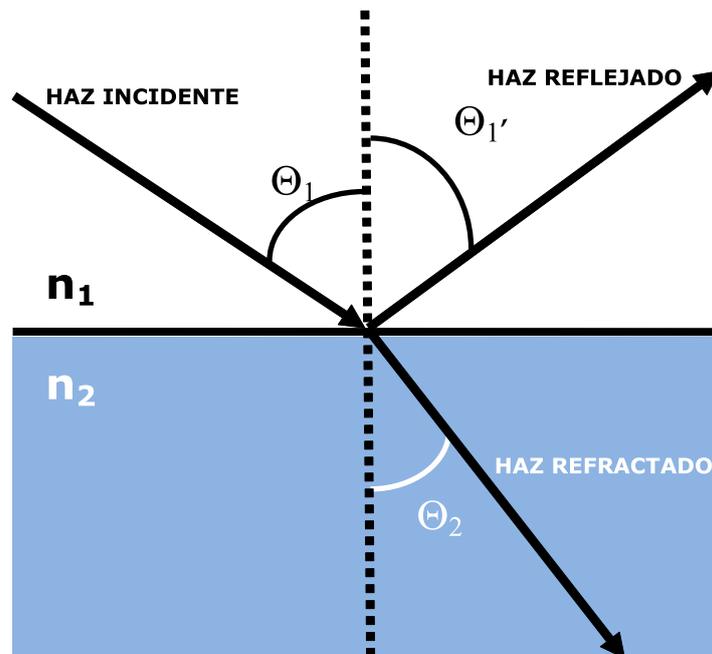


Figura 1. Representación del fenómeno de refracción.

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}$$

La medida de n es ampliamente utilizada en sectores industriales tan diversos como hidrocarburos, vinos, plásticos, papel, textil o lentes. Sin embargo, pese a la importancia que tienen las propiedades ópticas en los pigmentos cerámicos, hasta el momento no es habitual caracterizarlos mediante la medida del índice de refracción. En efecto, aunque existen diferentes métodos de medida del índice de refracción en función del tipo de material, el estado físico (generalmente líquido o gas) y el límite de detección, dichos métodos presentan dos limitaciones que dificultan su aplicación en pigmentos cerámicos, como son la posibilidad de emplear muestras sólidas y oscuras.

2. OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo ha consistido en evaluar la validez del método de determinación del índice de refracción de pigmentos cerámicos en forma de polvo basado en medidas espectrofotométricas. Para ello, se ha medido el índice de refracción de diferentes pigmentos cerámicos, determinando la reproducibilidad

y sensibilidad del método, así como, se ha estudiado la influencia que sobre esta propiedad tienen diferentes parámetros de síntesis (temperatura de síntesis, variación de moles de Co, tipo de precursor de Co y tamaño de partícula).

3. EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

3.1. Estudio del índice de refracción en pigmentos cerámicos

Con el fin de evaluar la posibilidad de medir el índice de refracción en pigmentos cerámicos habitualmente empleados en el sector cerámico, se seleccionaron tres pigmentos comerciales, un pigmento cerámico marrón (Espinela de Cr-Fe-Mn), otro negro (Óxido mixto de Cr-Fe) y un tercero azul (Espinela de Co, CoAl_2O_4). En los tres casos se midió el índice de refracción en el intervalo de longitud de onda que va desde los 220nm a los 2500nm, basándose en el método establecido en el trabajado MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE CERÁMICAS Y PIGMENTOS CERÁMICOS: MEDIDA DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN desarrollado por A. Tolosa y N. Alcón y que también se presenta en la edición de Qualicer 2012.

Las medidas de Reflectancia se han realizado con un Espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 19 dotado con esfera integradora para la medida de la Reflectancia tanto Especular como Difusa y que permite analizar desde el Ultravioleta hasta el Infrarrojo Cercano (180nm – 2.000nm).

En la figura 2 se muestra la variación del índice de refracción en función de la longitud de onda (λ) para cada pigmento. Como se puede observar, n presenta un espectro distinto para cada pigmento debido a su coloración y por tanto, comportamiento óptico también distinto.

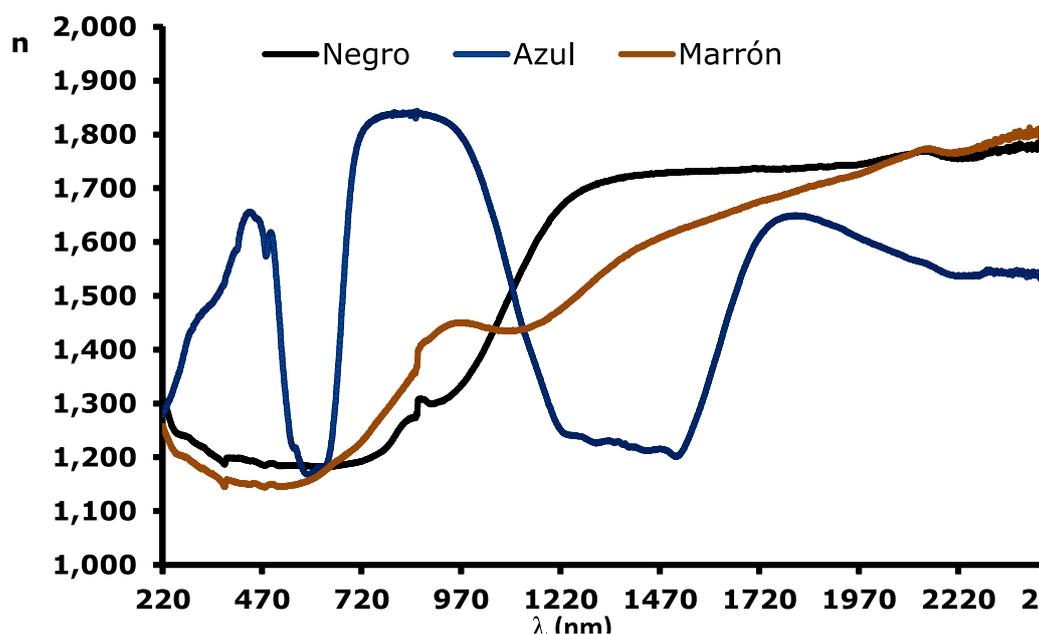


Figura 2. Evolución del índice de refracción de tres pigmentos cerámicos.

Con el fin de evaluar la reproducibilidad y sensibilidad del método en pigmentos cerámicos, la medida de n se repitió 10 veces en cada uno de los pigmentos. En los tres casos se obtuvo una reproducibilidad muy alta, con una desviación estándar máxima de ± 0.003 .

Asimismo también se tomaron 5 muestras distintas de cada pigmento y se midió el valor de n . Igualmente en los tres pigmentos se consiguió una buena reproducibilidad del método con una desviación estándar, en el peor de los casos, de ± 0.004 .

Una vez demostrada la posibilidad de medir el índice de refracción en pigmentos cerámicos, se decidió llevar a cabo estudios más detallados de diferentes variables relacionadas con la síntesis del pigmento azul Espinela de Cobalto, debido a que es uno de los más empleados en el sector cerámico. Concretamente se estudiaron cuatro variables: temperatura de síntesis, moles de cromóforo (Co), precursor de cromóforo y tamaño de partícula del pigmento una vez sintetizado. Asimismo, dado que la función de estos materiales en el sector cerámico es fundamentalmente estética, la medida de n se centró en el intervalo del visible (350nm-780nm). Como se puede observar, se produce un pico a 490nm, propio de la coloración azul de este pigmento, por lo que se decidió estudiar también su evolución con las diferentes variables de síntesis.

3.2. Estudio de la influencia de la temperatura en el índice de refracción

3.2.1. Experimental

La síntesis industrial del pigmento CoAl_2O_4 se realiza mediante el método cerámico. Para ello se parte de una mezcla molar estequiométrica 1:2 de Co y Al en la que los precursores son Óxido de Cobalto (Co_3O_4) y Óxido de Aluminio (Al_2O_3), siendo la temperatura habitual de síntesis de 1.295°C .

Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura de síntesis en el índice de refracción, se sintetizó el pigmento azul a diferentes temperaturas manteniendo constantes el resto de variables (relación moles Co:Al, precursores de Co y Al y tamaño de partícula). Concretamente se sintetizó el pigmento a cuatro temperaturas distintas: 1295°C , 1.150°C , 1.050°C y 900°C .

Una vez sintetizados todos los pigmentos, se procedió a medir el índice de refracción. También se realizó una caracterización cristalográfica a cada temperatura mediante Difracción de Rayos X (DRX).

3.2.2. Resultados

El análisis por DRX a cada temperatura dio lugar a los difractogramas que se muestran en la figura 3. Como se puede observar, a la temperatura de síntesis óptima empleada a nivel industrial (1.295°C) se desarrolla completamente la fase Espinela. Sin embargo, a medida que se disminuye la temperatura, gradualmente se detectan más picos de Al_2O_3 y Co_3O_4 que indican la presencia de fases residuales de los reactivos y por tanto, que la reacción de síntesis de la Espinela de Co no es

completa. Cabe destacar que a la temperatura de 900°C, no se ha formado nada de Espinela y únicamente se detectan los precursores de Al (Al_2O_3) y Co (Co_3O_4).

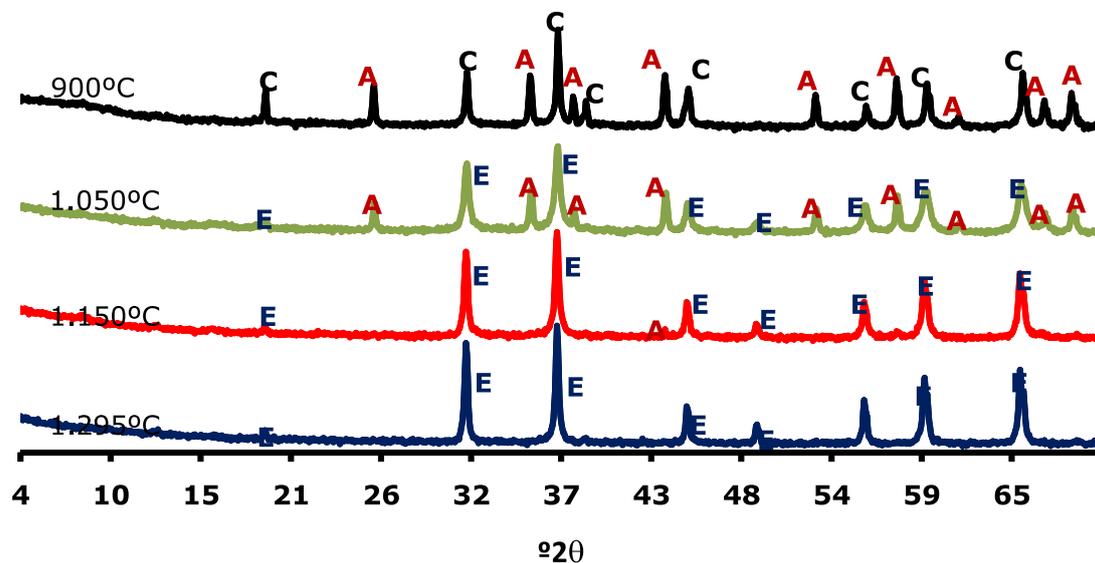


Figura 3. DRX a diferentes temperaturas. **E:** Espinela CoAl_2O_4 .
A: Alúmina Al_2O_3 . **C:** Óxido de Cobalto Co_3O_4 .

En la figura 4 se muestran los espectros de n para cada temperatura de síntesis. Exceptuando a 900°C que, como se ha demostrado anteriormente, no se ha formado la Espinela de Co, el resto de temperaturas muestran gráficas similares aunque con valores distintos en algunas zonas. Concretamente se pueden distinguir dos tipos de comportamientos. Por una parte, en el intervalo 500nm-675nm, correspondiente a la zona de absorción, todas las gráficas muestran un valor de n similar. Por otra parte, tanto en el intervalo 350nm-500nm como en el de 675nm-780nm, los valores de índice de refracción van disminuyendo a medida que se reduce la temperatura de síntesis, siendo más acusada la diferencia a 490nm. Si nos centramos en dicho pico y realizamos una representación de n para cada temperatura, se obtiene la gráfica que se muestra en la figura 5 en la que se observa que el valor de n va disminuyendo a medida que disminuye la temperatura de síntesis. El hecho de que el índice de refracción disminuya con la temperatura se debe a que la fase residual sin reaccionar presenta un índice de refracción menor que la fase Espinela, tal y como demuestra la medida a 900°C en el que no se ha formado la estructura. Este comportamiento permite afirmar que la medida de este parámetro podría constituir una manera rápida y fiable de determinar si la síntesis del pigmento cerámico se ha realizado a la temperatura óptima.

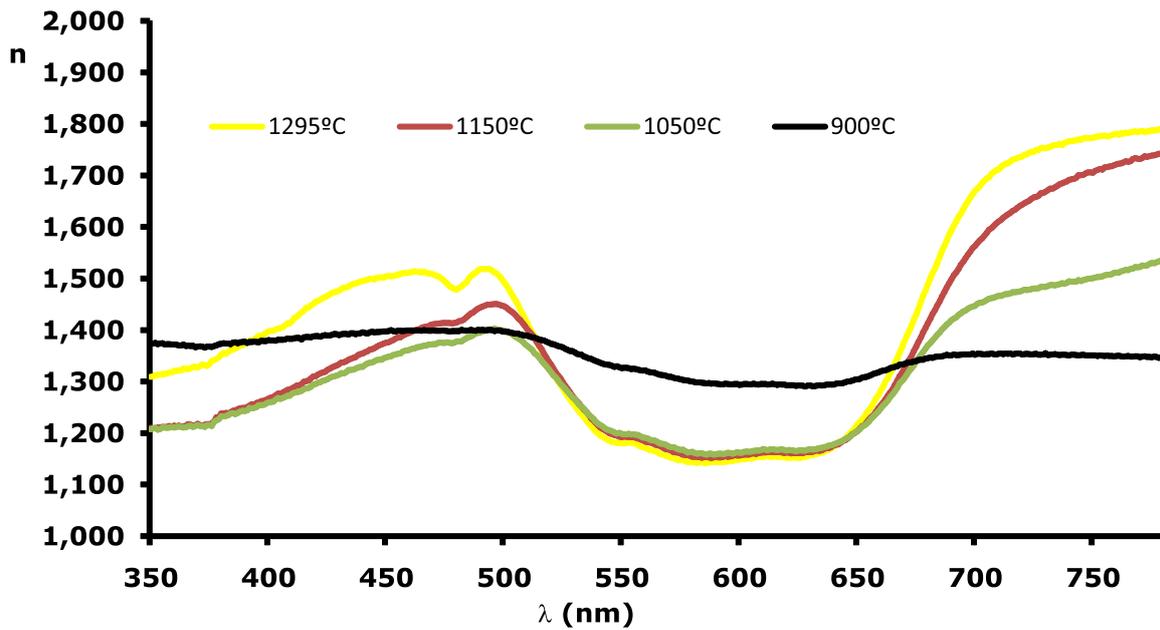


Figura 4. Variación de n con la temperatura.

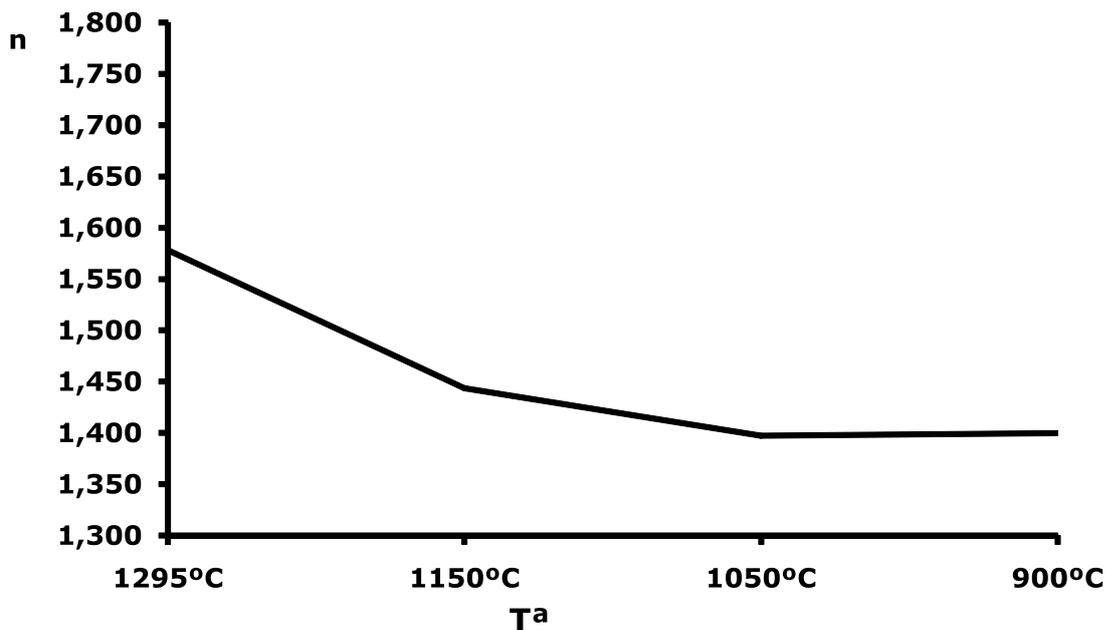


Figura 5. Variación del pico a 490nm con la temperatura.

3.3. Estudio de la influencia de los moles de Co en el índice de refracción

3.3.1. Experimental

Tal y como se ha comentado anteriormente, la síntesis industrial se realiza empleando la relación estequiométrica Co:Al propia de la estructura Espinela, es decir, 1 mol de Co y 2 moles de Al. Con el fin de evaluar la influencia que pudiera tener en las medidas del índice de refracción la variación de los moles de cromóforo (Co), se sintetizaron 3 pigmentos con un contenido en moles de Cobalto menor

de la fórmula estequiométrica (0.9, 0.75 y 0.6) y otros tres pigmentos con exceso de moles de Cobalto (1.1, 1.25 y 1.4). En todos los casos la temperatura de síntesis fue de 1.295°C.

3.3.2. Resultados

- Disminución de los moles de Co

El análisis por DRX evidencia que cuando se emplea la composición estequiométrica (1mol de Co y 2 moles de Al) se obtiene como única fase cristalina la Espinela, sin presencia de fases reactivas residuales, mientras que la disminución progresiva de los moles de Cobalto provoca una cantidad menor de la fase Espinela así como la presencia de Al_2O_3 no reaccionado como consecuencia de la falta de Cobalto.

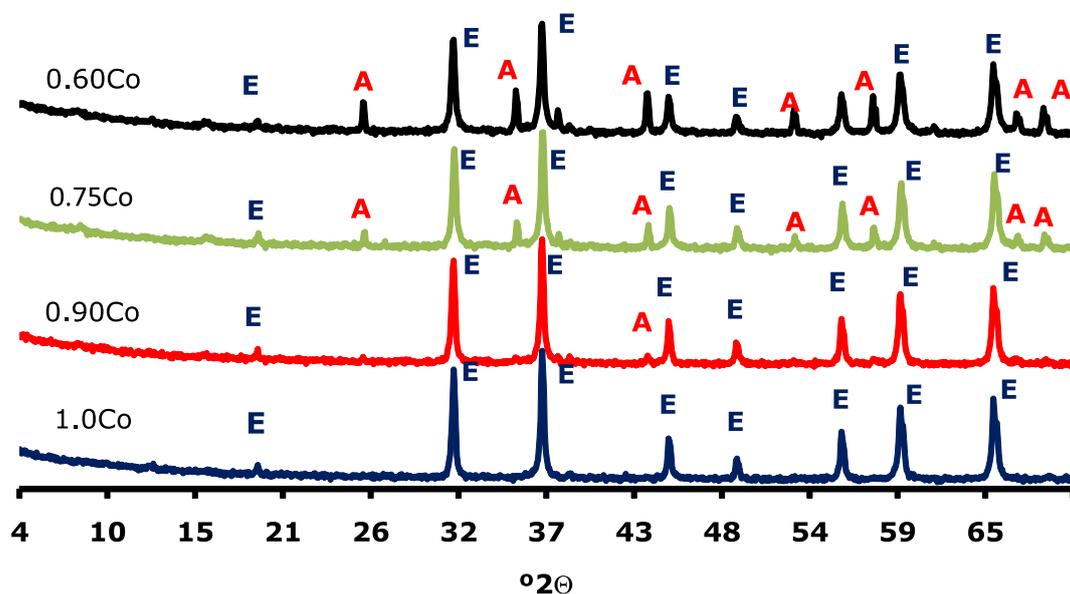


Figura 6. DRX de los pigmentos con disminución de moles de Co **E: Espinela CoAl_2O_4 .**
A: Alúmina Al_2O_3 .

En la figura 7 se muestra la evolución de n de los diferentes pigmentos sintetizados junto con el espectro del Al_2O_3 . Como se puede observar, a medida que disminuyen los moles de Co, el índice de refracción aumenta. Además, el valor de n del Al_2O_3 es más elevado que el de la Espinela estequiométrica (1.0Co). Teniendo en cuenta que por una parte, tal y como se ha demostrado en el análisis por DRX, la disminución de los moles de Cobalto provoca la presencia progresiva de Alúmina (Al_2O_3) no reaccionada y por otra parte, su valor de n es más elevado, el incremento del índice de refracción con la disminución de los moles de Cobalto se debería a la presencia de Alúmina y su mayor índice de refracción.

Si tomamos los valores a 490nm de los diferentes pigmentos sintetizados, se obtiene una tendencia lineal ($R=0.9989$) de incremento de n con la disminución de los moles de Cobalto. Por tanto, este resultado evidencia que una medida de n a dicha longitud de onda permitiría determinar si la síntesis del pigmento se ha realizado en condiciones estequiométricas.

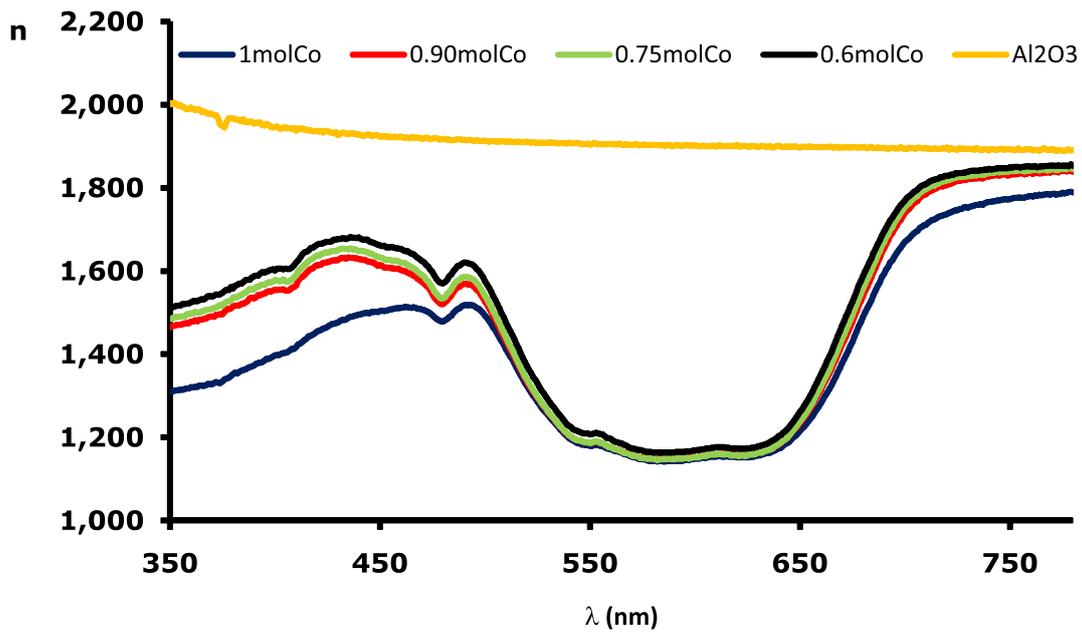


Figura 7. Medida de n a moles decrecientes de Co.

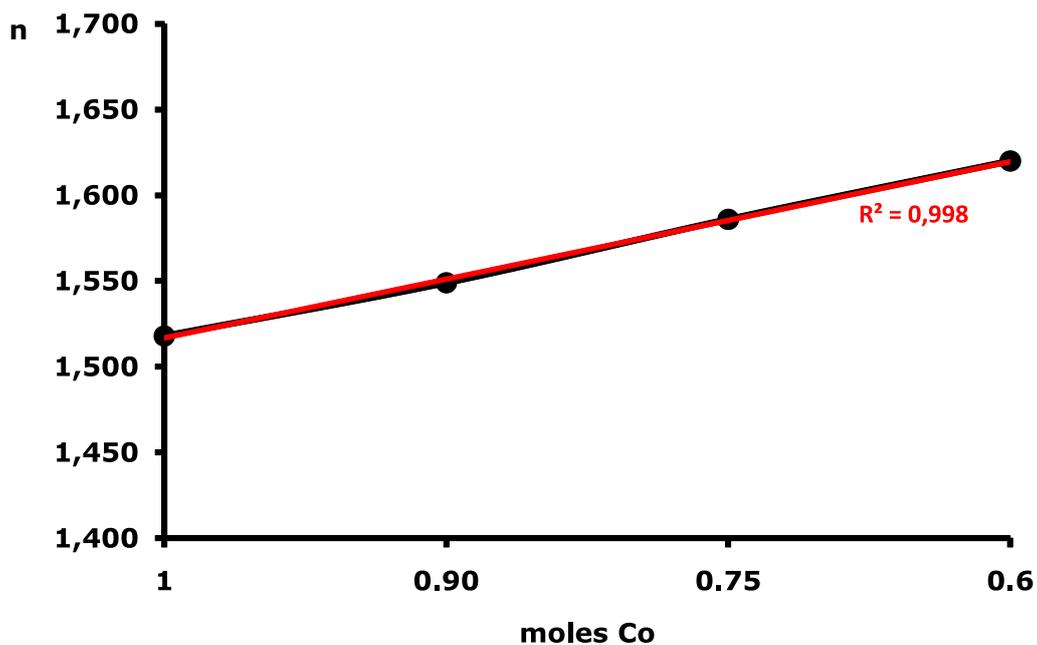


Figura 8. Variación de n a 490nm a moles decrecientes de Co.

- Incremento de los moles de Co

El análisis por DRX muestra que el incremento de moles Cobalto provoca una menor fase Espinela así como la presencia de Óxido de Cobalto (Co_3O_4) no reaccionado. Dado que los picos de difracción de la Espinela y del Co_3O_4 aparecen a los mismos 2θ , excepto un pico en torno a $38^\circ 2\theta$ propio del Co_3O_4 , la presencia del óxido y la disminución de la Espinela se ha evidenciado por la disminución en la intensidad de picos así como la presencia del mencionado pico a $38^\circ 2\theta$.

Las medidas del índice de refracción en función de los moles de Cobalto indican que, a medida que se incrementan los moles de Cobalto, el valor de n disminuye. En la siguiente figura se muestran los espectros obtenidos junto con el del Co_3O_4 . Como se puede observar, a medida que aumentan los moles de Cobalto respecto de la composición estequiométrica, el índice de refracción disminuye. También se evidencia que el valor de n del Co_3O_4 es menor que el de la Espinela estequiométrica (moles de Co 1). Por tanto, teniendo en cuenta que, tal y como se ha demostrado en el análisis por DRX, el aumento de los moles de Co aumenta la presencia de Co_3O_4 y que su valor de n es menor, cuanto más exceso de moles de Cobalto se introduzcan, menor será el valor del índice de refracción.

Si se toman los valores a 490nm de los diferentes pigmentos sintetizados, se obtiene una tendencia lineal de incremento de n con la disminución de los moles de Cobalto. Por tanto, nuevamente este resultado pone de manifiesto que una medida de n a dicha longitud de onda permitiría determinar si la síntesis del pigmento se ha realizado en condiciones estequiométricas.

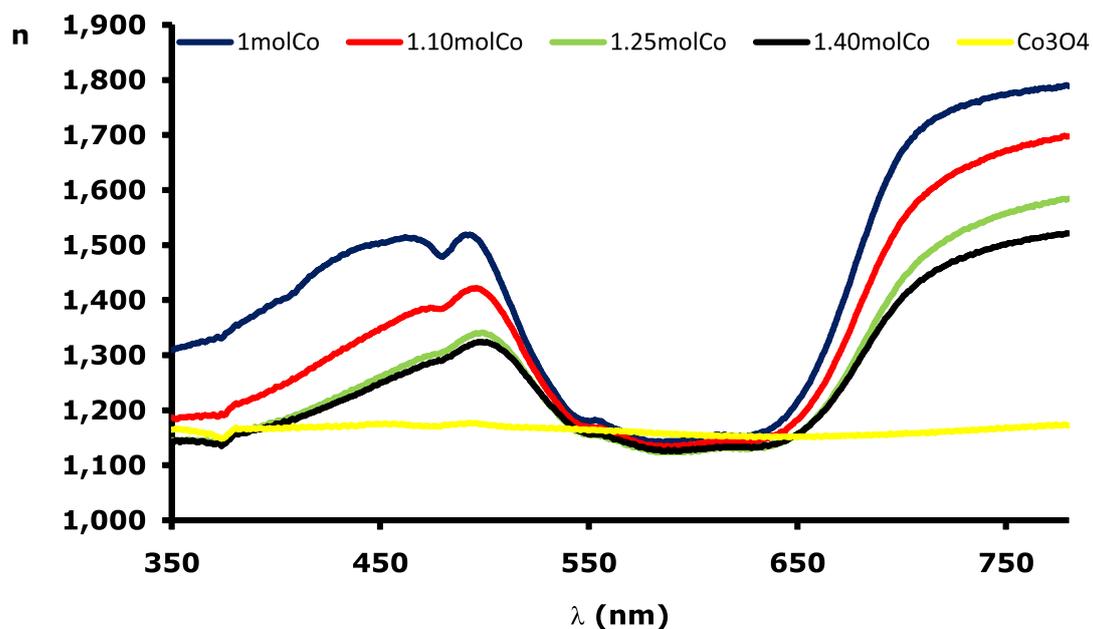


Figura 9. Medida de n a moles crecientes de Co.

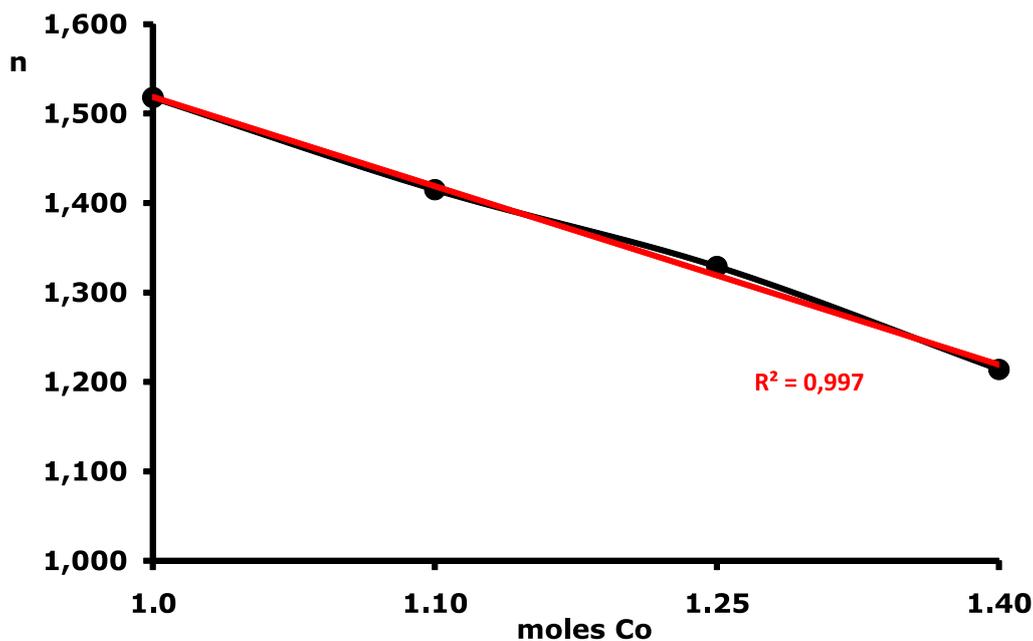


Figura 10. Variación de n a 490nm a moles crecientes de Co.

3.4. Estudio de la influencia del precursor de Co en el índice de refracción

3.4.1. Experimental

En la síntesis industrial de la Espinela de Cobalto se emplea el Óxido de Cobalto (Co_3O_4) por razones de disponibilidad de materia prima. Sin embargo, pueden ser otras materias primas las que aporten el catión cromóforo, por lo que se decidió comparar el índice de refracción al utilizar como precursor de Cobalto el Hidróxido de Cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$) en vez del Co_3O_4 habitual. Para ello se sintetizó el pigmento con la relación de moles de Cobalto y Aluminio estequiométrica 1:2, a la temperatura de 1.295°C, de manera que la única variable que pudiera influir en el valor de n fuera el precursor de Cobalto.

3.4.2. Resultados

En el análisis por DRX no se detectó ninguna diferencia y en ambos casos se formó completamente la Espinela.

En cuanto al análisis del índice de refracción, en la figura 11 se muestra los espectros obtenidos. Como se puede observar, si bien en la mayor parte del espectro no se aprecian diferencias significativas, en la zona comprendida entre 400nm y 500nm, correspondiente a la zona del visible donde se percibe este color, se produce una variación del valor de n . Conviene destacar que esta variación, al igual que no se detecta por DRX, tampoco se aprecia visualmente una vez el pigmento se aplica y se cuece en un ciclo de cocción estándar de porcelánico a una temperatura máxima de 1.200°C

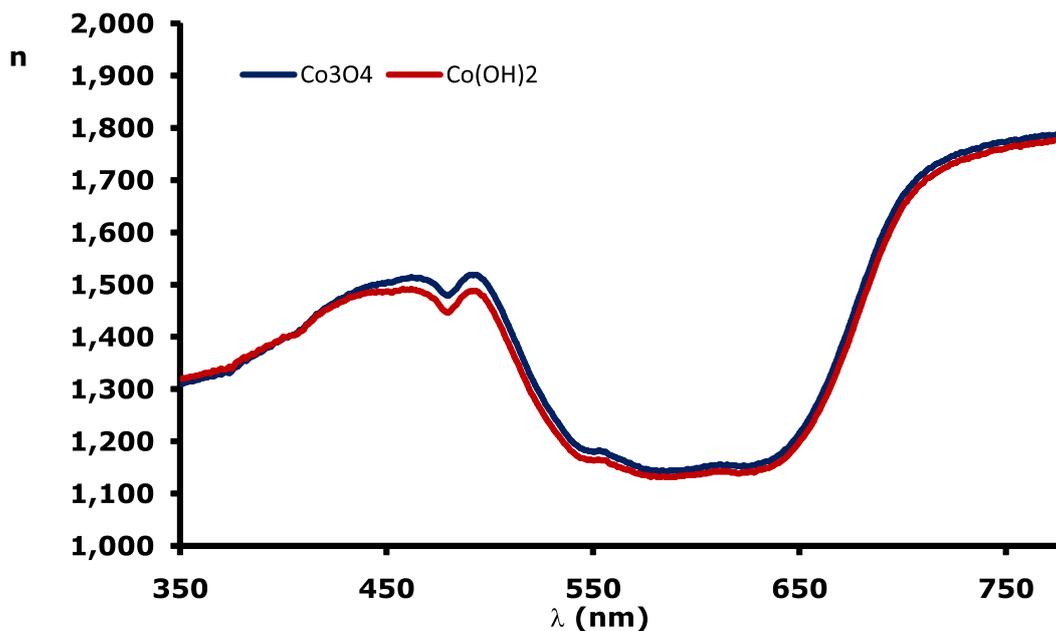


Figura 11. Variación de n con diferentes precursores de Co.

3.5. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en el índice de refracción

3.5.1. Experimental

La última variable a estudiar fue el índice de refracción en función del tamaño de partícula de la Espinela de Cobalto, manteniendo el resto de variables según las condiciones de síntesis industrial habituales (1:2 moles Co : moles de Al, 1.295°C y empleando Co_3O_4 y Al_2O_3 como precursores). Concretamente se estudiaron cuatro tamaños de partícula distintos. El más elevado, con un D90 de 9.61 micrómetros, corresponde al obtenido tal cual en la síntesis. Los otros tres, con valores de D90 de 4.19 micrómetros, 2.17 micrómetros y 1.28 micrómetros, se consiguieron mediante molturación del primero.

3.5.2. Resultados

El análisis por DRX no mostró ninguna diferencia al disminuir el tamaño de partícula detectándose únicamente la Espinela de Co.

En cuanto a la medida del índice de refracción, tal y como se muestra en la siguiente figura, se observan dos comportamientos distintos en función de la zona del espectro. Así, vemos que en el intervalo comprendido entre 350nm y 500nm, correspondiente a la zona de reflexión del pigmento y que es propia de este color, a medida que disminuye el tamaño de partícula, el valor de n se incrementa. Sin embargo en la zona de absorción, entre 500nm y 780nm, no se aprecian diferencias significativas. Teniendo en cuenta esta diferencia en la zona de reflexión del material y los resultados de DRX, el cambio en el valor de n no se produce como consecuencia de variaciones en el material si no que se atribuye a un fenómeno habitual en las medidas ópticas de materiales sólidos conocido como dispersión (también denominado scattering). A medida que disminuye el tamaño de partícula,

el haz que incide en el pigmento sufre una dispersión incrementada la respuesta en el detector. Con este resultado se pone de manifiesto que las medidas comparativas de índice de refracción de un determinado pigmento se deben realizar a un mismo tamaño de partícula.

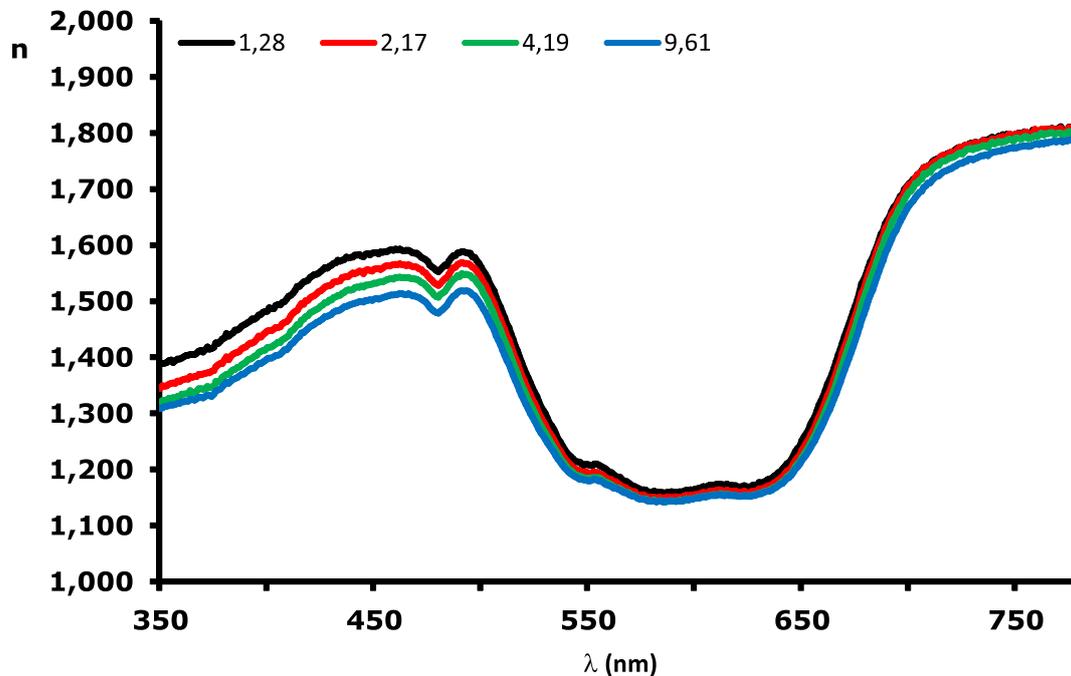


Figura 12. Evolución de n con el tamaño de partícula.

4. CONCLUSIONES

A partir de la exposición de los resultados, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Se ha puesto de manifiesto la validez del método de determinación del índice de refracción de pigmentos cerámicos en forma de polvo basado en medidas espectrofotométricas.
- El valor de n a 490nm el pigmento Espinela de Cobalto va disminuyendo a medida que se reduce la temperatura de síntesis.
- La disminución de los moles de Cobalto respecto de la composición estequiométrica provoca un incremento del valor de n a 490nm debido a la presencia de Al_2O_3 residual.
- El incremento de los moles de Cobalto respecto de la composición estequiométrica provoca una disminución del valor de n a 490nm debido a la presencia de Co_3O_4 residual.
- La medida de n a 490nm podría constituir una manera rápida y fiable de determinar si la síntesis del pigmento se ha realizado a la temperatura adecuada y con la relación molar óptima.

- La sustitución de Co_3O_4 por $\text{Co}(\text{OH})_2$ en la Espinela de Cobalto produce cambios del valor de n en la zona de reflexión del pigmento. Sin embargo esta variación no se detecta ni mediante DRX ni visualmente.
- La reducción del tamaño de partícula aumenta el valor del índice de refracción como consecuencia de fenómenos de dispersión del haz durante la medida.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] *Refractive Index Measurement and its Applications*. Shyam Singh. Physica Scripta. Vol. 65, 167-180, 2002.
- [2] *Anomalous Dispersion in Predictive Rendering*. A. Weidlich et al. Eurographics Symposium on Rendering 2009. Vol. 28 (2009), nº4.
- [3] *Assessment of the complex refractive index of an optically very dense solid layer: Case study offset magenta ink*. I. Niskanen et al. Chemical Physics Letters 442 (2007), 515-517.
- [4] *Method for the determination of the optical properties of highly conjugated pigments*. J.L. Musfeldt et al. J.Opt.Soc. Am. A/Vol. 10, nº 12/December 1993.
- [5] *Refractive Index of Opaque High-Gloss Surfaces*. G. C. Bell. Journal of the Optical Society of America. Vol. 47, nº12, December 1957.