

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE COCCIÓN EN LA DIFERENCIA DE COLOR (TONO) QUE SE GENERA EN LOS VIDRIADOS CERÁMICOS

Partyka Janusz, Gajek Marcin

AGH University of Science and Technology, Departamento de Ciencia de Materiales y Cerámica, de Cracovia Polonia

RESUMEN

Las diferencias de color (tonos) juegan un papel muy importante en la industria cerámica, especialmente en relación con la calidad del producto y con las expectativas del mercado. Las cuestiones de tono tienen que ver no solo con el producto final, sino también con los productos semielaborados (pastas coloreadas, engobes, esmaltes, tintas o pastas serigráficas). La constancia del régimen tecnológico es un factor clave en la producción de los productos cerámicos de alta calidad. El presente trabajo pretende investigar la influencia de las condiciones de cocción en las diferencias cromáticas que surgen en la superficie de las baldosas cerámicas. En las investigaciones se ha utilizado una composición de esmalte, preparada con varias distribuciones granulométricas y coloreada con la utilización de dos pigmentos, uno de color beige y otro de color marrón oscuro. En el procedimiento de preparación del esmalte coloreado, se han empleado diferentes técnicas y tiempos de mezclado. Las muestras de pavimento cerámico esmaltadas se cocieron de acuerdo con tres diferentes curvas de cocción, que se diferenciaban por su temperatura máxima y tiempo de permanencia a la temperatura máxima. Estas diferencias se producen muy a menudo en la industria.

1. INTRODUCCIÓN

El color que se genera en la pieza cerámica se obtiene a partir de la aplicación de pigmentos sintéticos inorgánicos o de algunos óxidos en las pastas, esmaltes, tintas o pastas serigráficas. Las diferencias de color, conocidas también como tonos, constituyen uno de los problemas más difíciles de controlar en la industria cerámica. Es decir, cómo obtener y mantener una calidad estándar de los colores (*esmalte, decoración, soportes*) o cómo reducir las diferencias de color (tonos). El problema con las diferencias de color se produce principalmente a la hora de reiniciar la producción de un lote concreto o en la producción continua, durante un largo tiempo, de determinados productos (*que requieren la preparación repetida del esmalte y de los materiales decorativos*). En este trabajo se intenta definir las condiciones de cocción, así como algunos parámetros muy importantes que influyen en el tono de los productos cerámicos, y de ofrecer unos consejos para asegurar su estabilidad y repetibilidad.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El objetivo principal del presente trabajo es de establecer la influencia de las condiciones de cocción en las diferencias de color resultantes en los vidriados coloreados, cuando los otros parámetros se mantienen constantes. Este planteamiento es compatible con el concepto principal de un trabajo de investigación, donde se supone la variabilidad de un solo parámetro, mientras que todos los otros se mantengan constantes.

El trabajo se ha realizado con los siguientes materiales y condiciones:

- tres lotes de esmalte cerámico comercial mate, con diferentes distribuciones granulométricas (fig. 1). Grueso (gsd-1) con un tamaño medio de grano de 4,2 μm , medio (gsd-2) con un tamaño medio de grano de 3,0 μm , y fino (gsd-3) con un tamaño medio de grano de 1,8 μm . Las distribuciones granulométricas se han medido con un equipo Micromeritic 5100;

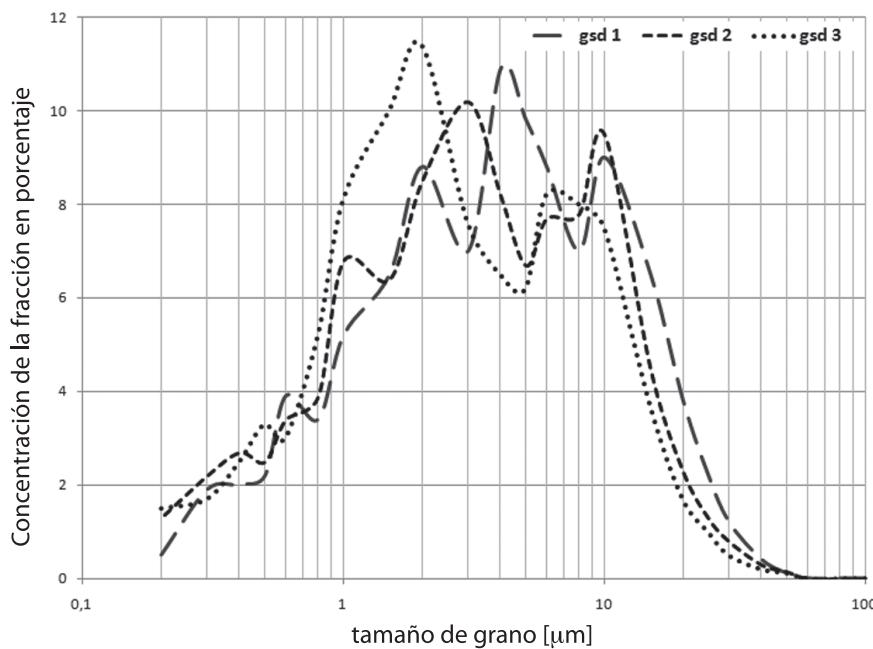


Fig. 1. Distribución granulométrica de los esmaltes ensayados.

- dos pigmentos cerámicos: de color marrón oscuro y de color beige, sensibles con respecto a la generación de diferencias de color, incorporados en proporciones de 1, 2 y 3% en peso;
- dos tipos de agitadores para la preparación de los esmaltes coloreados: un agitador de alta velocidad y un agitador de baja velocidad. Por "agitador de alta velocidad" entendemos un mezclador equipado con un agitador de tipo hélice y por "agitador de baja velocidad", un mezclador de paletas;
- el tiempo de mezclado seleccionado: 2, 6 y 10 minutos para el agitador de alta velocidad y 5, 10 y 15 minutos para el agitador de baja velocidad. Los tiempos se han determinado en una investigación de laboratorio previa para obtener intervalos de tiempo en los cuales podrían detectarse diferencia de color;
- parámetros reológicos constantes de la suspensión de esmalte;
- aplicaciones idénticas del esmalte en la superficie del soporte cerámico, con la misma proporción y grosor del esmalte en la superficie del soporte cerámico;
- tres diferentes curvas de cocción, que se diferenciaban de la siguiente forma:
 - fc-1 – curva tipo
 - fc-2 – la misma temperatura máxima que la fc-1 y un tiempo de permanencia 10% más largo
 - fc-3 – el mismo tiempo de cocción que la fc-1 y una temperatura 15° más alta

- todas las muestras se cocieron al mismo tiempo en una curva de cocción;
- el número de piezas en cada conjunto de muestras cocidas era suficiente para el control estadístico;

El color de las muestras se ha medido con el espectrofotómetro esférico Konica Minolta CM 700D, realizando cinco medidas en la superficie de cada muestra. La diferencia de color entre las muestras preparadas se determinó por medio de cálculos matemáticos de ΔE_{00} CIDE 2000. La fórmula de cálculo se presenta a continuación.

$$\Delta E_{00}^* = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{S_H}\right)^2 + R_T \frac{\Delta C}{S_C} \frac{\Delta H}{S_H}}$$

donde:

$\Delta L'$ – es la diferencia de luminosidad; **$\Delta C'$** – es la diferencia de croma; **$\Delta H'$** – es la diferencia de tono;

k_L ; k_c ; k_H – factores de ponderación de la luminosidad, del croma y del tono;

S_L – función de ponderación de la luminosidad; **S_c** – función de ponderación del croma; **S_H** – función de ponderación del tono;

R_T – es una función (el llamado término de rotación) que corresponde a la interacción entre el croma y las diferencias de tono en la región azul

Para este cálculo, el organismo CIE introdujo la escala total de diferencias de color (tonos). Esta escala se basa en la determinación humana de la diferencia de color en comparación con los cálculos matemáticos. La escala de ΔE se presenta en la tabla 1.

Escala de ΔE	Descripción
$0 < \Delta E < 1$	diferencia normalmente no visible
$1 < \Delta E < 2$	pequeñas diferencia – requieren un ojo experimentado
$2 < \Delta E < 3,5$	diferencia medias - visibles al ojo no experimentado
$3,5 < \Delta E < 5$	diferencias claramente visibles
$\Delta E > 5$	diferencias visibles muy pronunciadas

Tabla 1. La escala de ΔE (CIE 1976), que delimita las diferencias de color entre dos muestras del mismo color.

Cada ΔE representa una diferencia de color demostrada entre dos muestras de esmalte, donde un solo parámetro seleccionado ha sido una variable, en este caso las condiciones de cocción. Los parámetros constantes y variables se presentan en la figura 2.

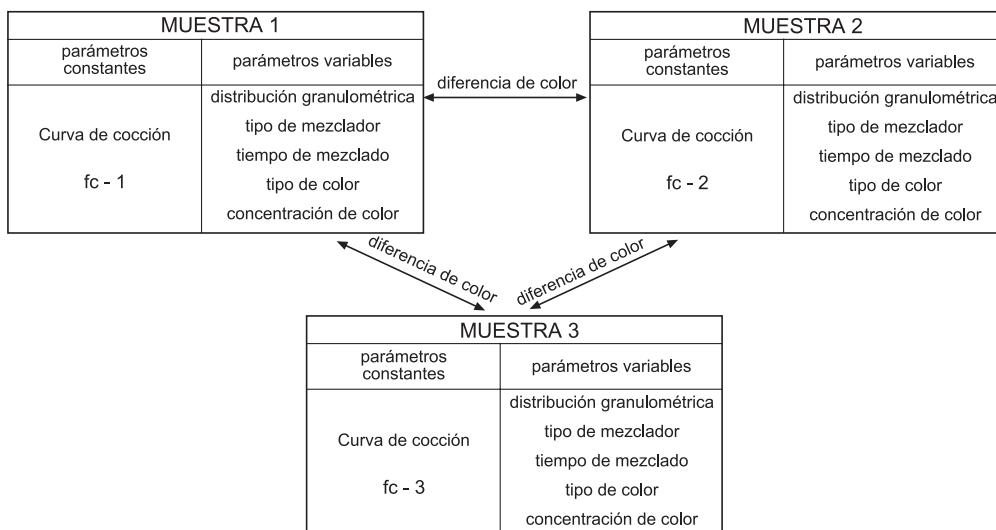


Fig. 2. Parámetros constantes y variables medidos

En este trabajo, los parámetros variables han sido las condiciones de cocción. Las diferencias cromáticas se han calculado en función de las curvas de cocción: es decir, la primera curva vs. la segunda curva, la segunda curva vs. la tercera curva, y la primera curva vs. la tercera curva. Todos los cálculos se han realizados para los diferentes tipos y concentraciones de pigmento, diferentes distribuciones granulométricas del esmalte, y diferentes tipos y tiempos de mezclado. Los resultados de la diferencia de color en función de la curva de cocción se detallan en las Tablas 2 a 13, donde se pueden observar las diferencias de color entre las muestras esmaltadas, valores de ΔE_{00} CIDE2000.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los tres lotes de esmalte utilizados en la investigación se obtuvieron en procesos de molturación industriales. La única diferencia, a excepción del tipo y de la proporción de pigmento, ha sido la distribución granulométrica. Los resultados obtenidos (fig. 1) indican que no ha habido ninguna diferencia significativa en las distribuciones de tamaño y estos resultados podrían ser representativos de los que se pueden generar en la práctica industrial, especialmente donde el punto primario de la comprobación después del proceso de molturación depende únicamente del control del residuo sobre un tamiz de 56 μm . Las modificaciones en las condiciones de cocción podrían ser similares a las de la práctica industrial, las cuales se utilizan a veces para corregir otros parámetros de las piezas como, por ejemplo las dimensiones, la planeidad o el grado de sinterización. En este sentido, cabe destacar los siguientes aspectos, basados en los resultados de ΔE presentados:

Para el pigmento de color marrón oscuro:

- En el caso del mezclado con el agitador de baja velocidad, en casi todas las condiciones de cocción se ha podido observar visualmente una diferencia de color. Se han constatado tonos invisibles únicamente con el tiempo de mezclado más corto y con la diferencia del tiempo de permanencia en la condición de cocción.
- En el caso del uso del agitador de baja velocidad, los tonos más altos se han producido en función de la temperatura máxima y de la temperatura y el tiempo de permanencia, aparte de la concentración de color, el tiempo de mezclado y la distribución granulométrica.
- Los valores más altos de los tonos eran superiores a 2,0, lo cual quiere decir visibles al ojo no experimentado (todos los observadores).
- El tono más alto se produjo la mayoría de las veces en el caso del uso del agitador de baja velocidad y con los esmaltes de tamaño de grano medio y fino, independientemente de las condiciones de cocción.

Para el pigmento de color beige:

- En el caso del mezclado con el agitador de alta velocidad, una diferencia de color ha sido claramente visible en todas las condiciones de cocción, independientemente del tiempo de mezclado, la concentración del pigmento y la distribución del grano.
- El tono más alto se produjo en la mayoría de los casos con el uso del agitador de alta velocidad y con los esmaltes de tamaño de grano medio y fino, principalmente en el caso del cambio de la temperatura máxima y simultáneamente con la temperatura y el tiempo de permanencia.
- Los valores más altos de tono eran superiores a 3,0, lo cual quiere decir visibles a todos los observadores y próximos a las diferencias pronunciadas.

4. CONCLUSIONES

1. El proceso de cocción, en el caso de los esmaltes coloreados (*con los pigmentos de marrón oscuro y beige*), incidía de forma significativa en la formación de diferencias de color del vidriado. Este fenómeno estaba presente independientemente de la concentración del pigmento, las distribuciones granulométricas del esmalte, así como del tipo y del tiempo de mezclado.
2. En el caso de los pigmentos de marrón oscuro y beige, ambos eran generalmente muy sensibles a los cambios en las condiciones de cocción, pero eran especialmente sensibles simultáneamente a los cambios en la temperatura y el tiempo de permanencia a la temperatura máxima (*curva de cocción 3*).

3. Los dos pigmentos estudiados (*marrón oscuro y beige*) presentaban un comportamiento totalmente diferente con respecto al mezclado y a las condiciones de cocción; sin embargo, sobre la base de los resultados obtenidos, no se puede explicar en más profundidad las razones por la manifestación de estas diferencias de comportamiento.
4. El pigmento beige era más sensible a los cambios en los parámetros de cocción que el pigmento de marrón oscuro (tablas 2 a 6)
5. Probablemente, la mayoría de los pigmentos aplicados en la industria cerámica requieren una verificación similar, en vista de su sensibilidad en relación con la distribución granulométrica del esmalte, el tipo y tiempo de mezclado del esmalte y las condiciones de cocción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación se ha realizado como parte del contrato Nº 11.11.160.112. Los autores desean expresar su agradecimiento especialmente a sus colegas Markowi Wójczykowi y Przemysławowi Szwendke, por su gran aportación en la realización de este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Billmeyer, F.W. Jr., Saltzman M. - *Principles of Color Technology*. Segunda Edición. Chichester, Inglaterra: John Wiley & Sons, 1982
- [2] Sharma G. - *Digital Color Imaging Handbook*; CRC Press LLC, 2003
- [3] Stokes M. - *Color Management Concepts*; Microsoft Corporation, Marzo, 2001
- [4] Hunt, R.W.G. - *Measuring Colour*. Segunda Edición 1991. Chichester, Inglaterra
- [5] Ford A., Roberts A. - *Colour Space Conversions* ; British Broadcasting Corporation, 1998
- [6] Johnson G.M., Fairchild M.D. - A Top Down Description of CIE Lab and CIEDE2000; *Colour Research and Application*, vol 28 (6) Dic. 2003
- [7] Sharma G. Wu W., Dalal E.N. - The CIDE 2000 Colour Difference Formula, Implementation Notes, Supplementary Test Data and Mathematical Observations; *Colour Research and Application*, Feb. 2004.
- [8] Del Mar Perez M., Saleh A., Yebra A., Pulgar R. - Study of the Variation between CIELAB ΔE^* and CIEDE2000 Color-differences of Resin Composites; *Dental Materials journal* 26(1) 21-28, 2007
- [9] Colour difference formulas – [Digital Color Imaging Handbook](#) ed. por Gaurav Sharma, publicado por CRC Press Inc. 2002

- [10] Melgosa M. - Color-Difference Formulas; Proceeding of 4th Conference of Balkan Light 2008, Ljubljana Octubre 2008
- [11] Luo M.R., Minchew C., Kenyon P., Cui G. - Verification of CIEDE2000 using industrial data. Proceedings of Interim Meeting of the International Color Association, AIC 2004
- [12] De Noni A., Paz Rabello V., de Oliviera Modesto C., Hotza D. – Study of colour variation using mixture of pigments based on triaxial diagrams, Proceedings of Qualicer World Congress on Ceramic Tile Quality 2006
- [13] Moschik C, Eppich W. – Colour Variation in Screen Printing Ceramics; Ceramic Bul-letin Marzo 2003; vol. 82, n 3.
- [14] Calculation of colour difference between a reference and a sample colour (Excel ΔE calculation sheet) - Phil Green, Colour Imaging Group,

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano grueso (gsd-1)								
	Concentración de color (beige) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de alta velocidad - tiempo de mezclado [min]								
2			6			10			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	1,267	1,456	1,604	1,999	2,207	2,981	2,227	2,079	2,603
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	2,686	2,616	2,602	1,989	1,928	1,927	1,3	1,252	1,106
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	2,931	2,728	2,369	2,025	2,104	2,523	2,396	2,257	2,757

Tabla 2. Diferencia de color ΔE del esmalte de color beige, de tamaño de grano grueso, agitado a alta velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano medio (gsd-2)								
	Concentración de color (beige) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de alta velocidad - tiempo de mezclado [min]								
2			6			10			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	1,413	1,621	1,768	2,029	2,158	2,814	2,189	2,117	2,334
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	3,002	3,004	2,789	1,9	2,005	2,094	1,259	1,188	0,997
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	3,152	2,927	2,158	2,099	2,073	2,504	2,351	2,208	2,691

Tabla 3. Diferencia de color ΔE del esmalte de color beige, de tamaño de grano medio, agitado a alta velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano fino (gsd-3)								
	Concentración de color (beige) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de alta velocidad - tiempo de mezclado [min]								
2			6			10			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	1,445	1,452	2,014	1,958	2,398	2,744	2,002	2,111	2,397
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	3,099	2,997	2,914	2,064	2,176	2,036	1,252	1,243	1,339
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	3,06	2,74	2,235	1,981	2,167	2,7	2,365	2,345	2,717

Tabla 4. Diferencia de color ΔE del esmalte de color beige, de tamaño de grano fino, agitado a alta velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano grueso (gsd-1)								
	Concentración de color (beige) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de baja velocidad - tiempo de mezclado [min]								
5			10			15			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	0,93	0,883	1,017	1,585	2,232	2,18	1,667	2,078	1,981
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	2,699	2,585	2,573	1,694	1,552	2,005	0,841	1,369	1,89
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	2,583	2,777	2,161	2,444	1,773	2,048	1,865	2,639	2,053

Tabla 5. Diferencia de color ΔE del esmalte de color beige, de tamaño de grano grueso, agitado a baja velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano medio (gsd-2)								
	Concentración de color (beige) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de baja velocidad - tiempo de mezclado [min]								
5			10			15			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	0,884	1,347	1,274	2,621	2,18	2,056	1,839	2,112	1,871
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	2,902	2,95	3,063	2,154	2,001	2,054	1,975	1,188	1,966
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	2,862	3,109	2,482	2,31	1,819	1,683	2,605	2,546	1,988

Tabla 6. Diferencia de color ΔE del esmalte de color beige, de tamaño de grano medio, agitado a baja velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano fino (gsd-3)								
	Concentración de color (beige) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de baja velocidad - tiempo de mezclado [min]								
5			10			15			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	1,199	1,283	1,185	3,095	2,063	1,887	1,8	1,861	1,818
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	2,836	3,16	3,05	2,139	1,948	2,229	1,005	2,058	1,542
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	3,009	2,997	2,55	1,99	1,935	2,103	2,567	2,611	2,017

Tabla 7. Diferencia de color ΔE del esmalte de color beige, de tamaño de grano fino, agitado a baja velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano grueso (gsd-1)								
	Concentración de color (marrón oscuro) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de alta velocidad - tiempo de mezclado [min]								
2			6			10			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	2,182	1,184	2,295	1,239	1,816	1,635	1,779	1,664	1,197
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	0,887	0,525	0,432	0,825	1,139	0,768	0,602	0,314	0,955
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	1,996	1,615	1,373	1,429	1,464	1,635	1,211	1,664	1,367

Tabla 8. Diferencia de color ΔE del esmalte de color marrón oscuro, de tamaño de grano grueso, agitado a alta velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano medio (gsd-2)								
	Concentración de color (marrón oscuro) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de alta velocidad - tiempo de mezclado [min]								
2			6			10			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	1,842	1,833	2,268	1,231	1,456	1,399	0,928	1,13	0,996
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	0,495	0,509	0,481	0,715	0,898	0,672	0,864	0,653	0,691
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	1,702	1,66	2,234	1,35	1,16	1,915	1,141	1,494	1,536

Tabla 9. Diferencia de color ΔE del esmalte de color marrón oscuro, de tamaño de grano medio, agitado a alta velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano fino (gsd-3)								
	Concentración de color (marrón oscuro) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de alta velocidad - tiempo de mezclado [min]								
2			6			10			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	2,042	1,854	2,17	1,479	1,625	1,386	0,875	1,13	0,886
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	0,58	0,485	0,6	0,758	0,933	0,74	0,965	0,89	0,897
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	1,729	1,651	1,927	1,59	1,187	1,702	1,164	1,46	1,422

Tabla 10. Diferencia de color ΔE del esmalte de color marrón oscuro, de tamaño de grano fino, agitado a alta velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano grueso (gsd-1)								
	Concentración de color (marrón oscuro) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de baja velocidad - tiempo de mezclado [min]								
5			10			15			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	1,898	1,631	1,89	1,585	2,232	2,18	1,667	2,078	1,981
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	0,326	0,303	0,281	1,694	1,552	2,005	0,841	1,369	1,89
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	2,01	1,458	1,685	2,444	1,773	2,048	1,865	2,639	2,053

Tabla 11. Diferencia de color ΔE del esmalte de color marrón oscuro, de tamaño de grano grueso, agitado a baja velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano medio (gsd-2)								
	Concentración de color (marrón oscuro) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de baja velocidad - tiempo de mezclado [min]								
5			10			15			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	2,175	1,574	1,638	2,621	2,18	2,056	1,839	2,112	1,871
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	0,544	0,427	0,453	2,154	2,001	2,054	1,975	1,188	1,966
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	1,851	1,468	1,392	2,31	1,819	1,683	2,605	2,546	1,988

Tabla 12. Diferencia de color ΔE del esmalte de color marrón oscuro, de tamaño de grano medio, agitado a baja velocidad en función de las condiciones de cocción.

ΔE $CIDE_{2000}$ diferencia de color	Esmalte de tamaño de grano fino (gsd-3)								
	Concentración de color (marrón oscuro) [%]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Agitador de baja velocidad - tiempo de mezclado [min]								
5			10			15			
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 2	2,062	1,556	1,831	3,095	2,063	1,887	1,8	1,861	1,818
curva de cocción 2 vs. curva de cocción 3	0,644	0,294	0,487	2,139	1,948	2,229	1,005	2,058	1,542
curva de cocción 1 vs. curva de cocción 3	1,767	1,477	1,549	1,99	1,935	2,103	2,567	2,611	2,017

Tabla 13 Diferencia de color ΔE del esmalte de color marrón oscuro, de tamaño de grano fino, agitado a baja velocidad en función de las condiciones de cocción.