

APLICACIÓN DEL MODELO DE COLOR KUBELKA - MUNK EN ESMALTES DE CERÁMICA TRADICIONAL

Edgar Andrés Chavarriaga Miranda¹, Juan Fernando Montoya Carvajal², Nelson Alonso Correa Rojas³, Oscar Jaime Restrepo Baena ⁴

¹Magíster en Ingeniería de Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, eachavar@unal.edu.co

²Magíster en Ingeniería de Materiales y Procesos, Docente, Universidad de la Salle sede Medellín, jmonto0@unal.edu.co

³Magíster en Ciencias Físicas, Docente, Instituto Tecnológico Metropolitano, nelsonalonsocorrea@gmail.com

⁴Ph.D en Metalurgia y Materiales, Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, ojrestre@unal.edu.co

RESUMEN

El objetivo de este trabajo consistió en aplicar del modelo de Kubelka Munk para la predicción de color en esmaltes utilizados en decoración de loza cerámica. El modelo relaciona los coeficientes de absorción y de dispersión de reflectancia difusa esperados para una mezcla de tres pigmentos cerámicos en el espectro visible con las respectivas concentraciones de la composición del esmalte, con lo cual es posible predecir un tono determinado. Se empleó la espectrofotometría visible con el fin de obtener los coeficientes de absorción y dispersión de los pigmentos elegidos sobre sustratos cerámicos para lojería, y también para los espectros de reflectancia difusa de las mezclas elegidas para los esmaltes calcinados, los resultados obtenidos mostraron una buena predicción en algunas regiones del espectro visible, concluyéndose que el modelo podría utilizarse para el control de calidad de los productos fabricados en la industria cerámica.

Palabras clave: Color, Kubelka Munk, Esmalte cerámico, Pigmento cerámico, Medición de color.

Recibido: 15 de Abril de 2014. Aceptado: 30 de Junio de 2014.

Received: April 15th, 2014. Accepted: June 30th, 2014.

APPLICATION OF THE KUBELKA - MUNK COLOR MODEL IN ENAMEL OF TRADITIONAL POTTERY

ABSTRACT

The objective of this work is to apply the Kubelka Munk model for predicting color glazes used in ceramic pottery decoration. The model relates the absorption coefficients of scattering and diffuse reflectance expected for a mixture of three ceramic pigments in the respective concentrations of the composition of the enamel, Which predict a certain tone. It was used visible spectrophotometry to obtain the absorption and scattering coefficients of pigments chosen on ceramic substrates for their use in pottery, and also for the diffuse reflectance spectra of mixtures chosen for enamels calcined, the results showed a good prediction in some regions of the visible spectrum, concluding that the model could be used for quality control of products manufactured in the ceramic industry.

Keywords: Color, Kubleka Munk, Ceramic enamel, Ceramic pigment, Color measurement.

1. INTRODUCCIÓN

La igualación del color se define como la metodología que utilizan las personas que trabajan en la fabricación de productos coloreados, con el fin de predecir el color resultante de un material a partir de la mezcla de pigmentos o colorantes previamente establecidos [1]. En las industrias de manufactura de plásticos, impresión, textiles y pinturas, la predicción del color representa una herramienta de trabajo que ha permitido dar soluciones a las variaciones cromáticas que se presentarían entre los lotes de producción [2].

Entre las ventajas de la igualación de color para la industrias manufactureras se tienen las siguientes: la posibilidad de obtener un número elevado de tonos con tan sólo una combinación de un número reducido de pigmentos o colorantes, y además de utilizar de manera eficiente las materias primas que se emplean en los procesos de producción para tener productos de buena calidad. Estos procedimientos podrían ser muy ventajosos al aplicarse en la industria cerámica, y es así como se han encontrado varios trabajos de investigación en la predicción de color en decoración cerámica [3-10].

El modelo más empleado por las industrias de pinturas, papel, textil y plástico en la formulación de color, ha sido el modelo fisicomatemático de color de Kubelka Munk [11]. El método consiste en la predicción del color de un material opaco a partir del porcentaje de reflectancia para cada longitud de onda del espectro visible (380-780 nm), ya que este porcentaje es función de la luz absorbida y dispersada por las partículas de los pigmentos que se encuentran en el sustrato [12], lo cual significa que para cada frecuencia del espectro visible, cada componente de una formulación de color posee un coeficiente de absorción, K, y un coeficiente de dispersión, S.

En particular, cuando se tienen objetos opacos de capas delgadas, la relación que describe la teoría de Kubelka Munk es la siguiente ecuación 1:

$$\frac{K_{\lambda}}{S_{\lambda}} = \frac{(1 - r_{\lambda})^2}{2r_{\lambda}} \quad (1)$$

Donde K, S y r, son los coeficientes de absorción, dispersión y porcentaje de reflectancia difusa, respectivamente [13,14].

Otra ecuación importante para la formulación de color fue desarrollada por Duncan [15], la cual muestra la contribución de la absorción y la dispersión como una propiedad aditiva de una mezcla de pigmentos, que se describe en la siguiente ecuación 2:

$$\frac{K_{\lambda}}{S_{\lambda}} = \frac{\sum c_n K_{n(\lambda)}}{\sum c_n S_{n(\lambda)}} \quad (2)$$

Donde K, S y C son los coeficientes de absorción, dispersión y concentración del n-ésimo pigmento en la mezcla a cada longitud de onda λ del espectro visible [9].

Para hacer uso de la anterior ecuación es necesario obtener los coeficientes de absorción y dispersión para cada uno de los pigmentos a utilizar. En este trabajo se utilizaron las relaciones de Kubelka-Munk y de Duncan, para tres pigmentos estándar amarillo, azul y rojo, con el fin de predecir el color en esmaltes de loza, a partir de la mezcla de dichos pigmentos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo, los esmaltes cerámicos para locería se prepararon usando una frita en suspensión, tres pigmentos cerámicos primarios industriales y un sustrato cerámico para loza como se presenta en la figura 1. Inicialmente se eligieron tres pigmentos cerámicos primarios, a continuación se realizaron mezclas entre la frita en suspensión y cada uno de los pigmentos, para finalmente hacer una calcinación a la temperatura de maduración de 1110°C del esmalte. Luego de tener las muestras calcinadas se procedió a realizar la caracterización, midiendo los espectros de reflectancia difusa para cada mezcla de pigmento y frita, con el fin de obtener los coeficientes de absorción y dispersión a cada longitud de onda del espectro visible. A partir de los coeficientes y concentraciones de la mezcla, se empleó el modelo de Kubelka Munk para calcular el color esperado, comparando el resultado experimental para la mezcla de los tres pigmentos y la frita en suspensión.

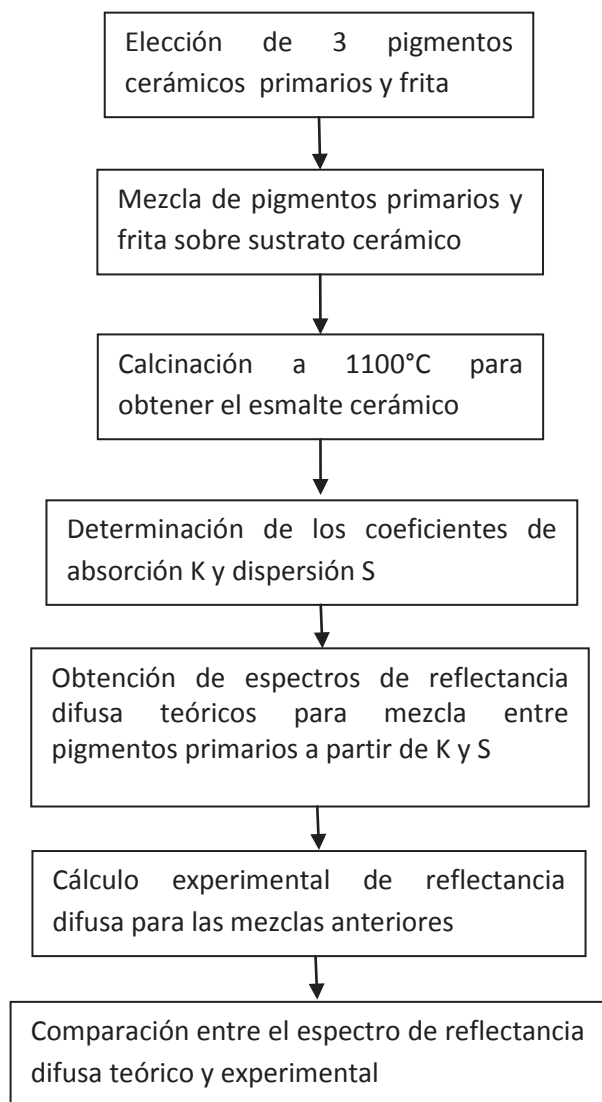


Figura.1. Diagrama de flujo para aplicación de Kubelka-Munk en cerámica tradicional

2.1 Obtención de los esmaltes cerámicos

En la Tabla 1 se reporta la formulación para la mezcla entre el pigmento cerámico y la frita en suspensión para obtener el esmalte cerámico.

Tabla 1. Composición de esmalte

Componente	% Peso/Peso (sólido)
Suspensión de frita	95
Pigmento	5

En la figura 2, se muestran: A, pigmentos cerámicos azul, amarillo y rojo; B, la frita en suspensión para lojería; y C, el sustrato cerámico calcinado, sobre el cual se aplicará el esmalte cerámico que se calcinará.

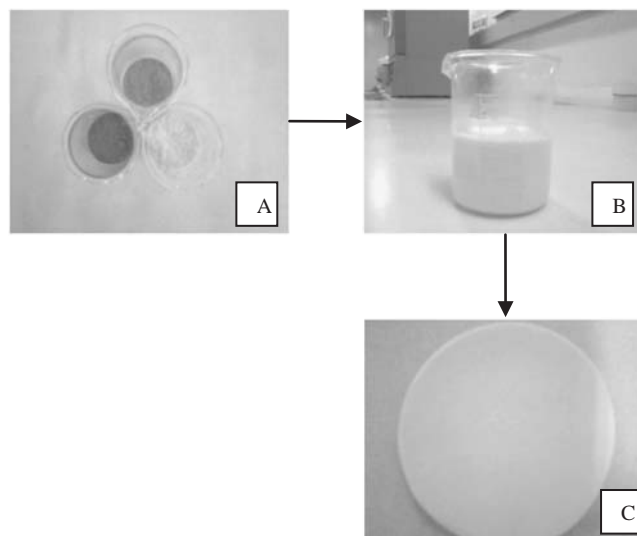


Figura 2. Preparación de esmaltes en crudo

Las piezas esmaltadas en crudo, se dejaron secar a temperatura ambiente por 20 horas, después se llevaron a un horno eléctrico donde se programó una rampa térmica hasta la temperatura de maduración del esmalte, la cual se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Rampa térmica para calcinación de los esmaltes

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
24 a 1100	180
1100	30
1100 a 25	Inercia de enfriamiento del horno

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la figura 3, se muestran las piezas esmaltadas, las cuales se utilizaron para obtener los valores de K/S experimentales a partir de medidas de espectrofotometría UV-VIS.

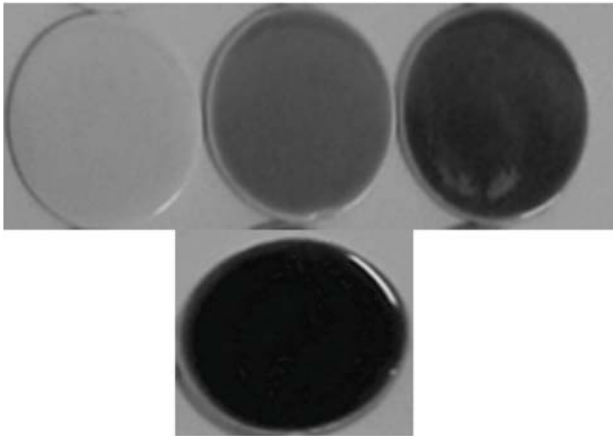


Figura.3. Piezas esmaltadas

A continuación se muestran las relaciones entre los coeficientes de absorción y dispersión K/S obtenidos por espectrofotometría difusa UV-VIS utilizando un espectrofotómetro UV-VIS marca Glacier X de la casa fabricante BWTEK, con rango espectral entre 200 nm y 1050 nm, con geometría de medida bidireccional 45°:0°, y empleando el iluminante CIE D65, para los esmaltes obtenidos sobre un soporte cerámico de loza.

En la figura 4, 5 y 6 se presentan las curvas de relación K/S para los pigmentos azul, rojo y amarillo, obtenidas a partir de las curvas de reflectancia difusa sobre sustrato de loza, mezclado con suspensión de frita y opacificante.

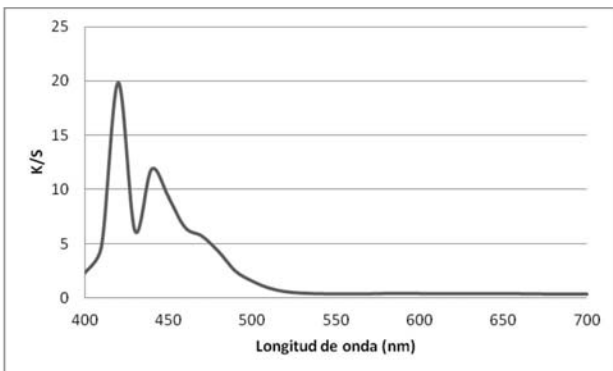


Figura.4. Relación K/S para el pigmento azul

En la figura 4, se puede observar la respuesta característica de un pigmento azul, con picos de máxima absorción entre 400 y 450 nm. El pigmento es una cromita de cobalto (CoCr_2O_4), la cual presenta coloración azul debido a la presencia del ión Co^{3+} .

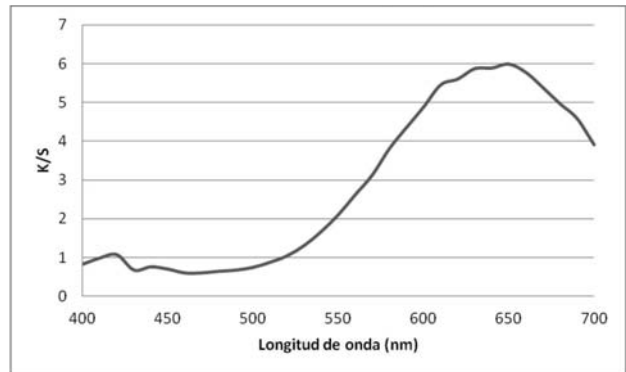


Figura.5. Relación K/S para el pigmento rojo

En la figura 5, se puede apreciar una respuesta correspondiente a un pigmento rojo, manifestándose a partir de un notorio máximo de absorción alrededor de 650 nm. El pigmento abarca una región del espectro asociada a una respuesta de coloración amarilla, lo cual es propio del amarillo de cadmio (CdS), pero al tener adiciones en exceso del pigmento CdSe la tonalidad es finalmente con relevancia de respuesta rojiza.

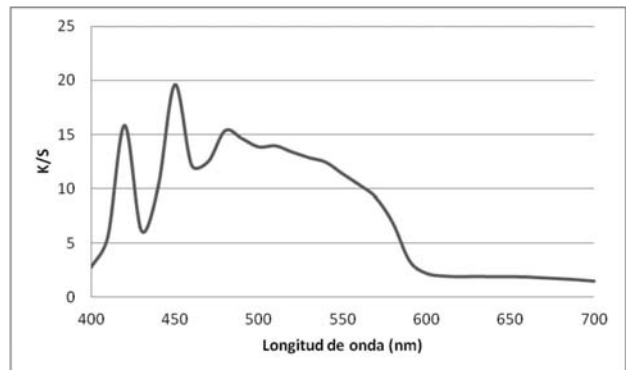


Figura.6. Relación de K/S para el pigmento amarillo.

En la figura 6 se muestran valores bajos de K/S para el pigmento cerámico amarillo utilizado como referencia estándar, esto se debe a que en la región entre 550 y 700 nm, se presenta una fuerte absorción, la cual es característica de un pigmento amarillo como el zircon de praseodimio.

En la figura 7, se presentan las curvas de reflectancia teórica y experimental para una mezcla en porcentaje peso de 5% de pigmento rojo, 2,5% de pigmento azul, 2,5% de pigmento amarillo y 90% de frita en suspensión para loza. En la figura se puede observar que se presenta correspondencia entre las curvas de reflectancia difusa en el espectro visible, pero difieren en regiones en las

cuales no hay una reflectancia semejante, esto es debido a que el modelo de Kubelka Munk es válido solo cuando se tienen capas delgadas del esmalte lo que es difícil de controlar en la cerámica tradicional, a partir del método de aplicación con brocha, el cual fue el que se utilizó en esta investigación.

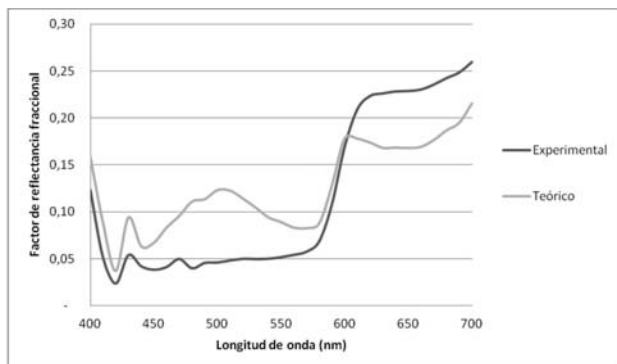


Figura.7. Curvas de factor de reflectancia para el espectro teórico y experimental

4. CONCLUSIONES

Los pigmentos cerámicos empleados se mostraron estables en la mezcla con la suspensión en fritada, presentando compatibilidad entre el esmalte y el pigmento durante la cocción, lo cual se manifestó a través de la homogeneidad en el color final de la muestra resultante.

La predicción de color a partir del modelo de Kubelka-Munk, resultó efectivo para la mezcla de los tres pigmentos empleados como base, pues el comportamiento de la curva experimental y la curva teórica difieren en un orden de magnitud asociado a la gran cantidad de esmalte empleada, ya que el modelo se adapta mejor al caso de considerar películas delgadas del medio dispersor, por lo tanto, la respuesta corresponde a un patrón similar. Al presentar una tendencia equivalente en el mismo rango de longitud de onda, lleva a considerar que el modelo es aplicable y reproducible, pero considerando corregir el espesor que debe usarse para que la refracción de la luz interactúe con las partículas distribuidas del pigmento en la mezcla.

La predicción de color a partir de medidas de reflectancia difusa, permitiría un gran aporte para la tecnología del color, ya que se podrían obtener una gran cantidad de tonos a partir de una combinación de sólo tres pigmentos cerámicos.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín, por la financiación de esta investigación, P13142 y al laboratorio de cerámicos y vítreos de la Universidad Nacional por el uso de sus instalaciones y equipos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bondioli, F., Manfredini, T., y Romagnoli M. Color matching algorithms in ceramic tile production, *J. of the European Ceramic Society.*, 26, 311-316, 2006.
- [2] Rich, D.C. Computer-aided design and manufacturing of the color of decorative and protective coatings, *J. Coat. Tech.*, 67, 840, 1995.
- [3] Murdock, S.H. Predicting the color of a ceramic glaze, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 69, 228, 1990.
- [4] Murdock, S.H. Measurement and interpretation of color in glazes, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1, 270, 1990.
- [5] Schabbach, L.M., Bondioli, F., Fredel, M.C. Color prediction with simplified Kubelka-Munk model in glazes containing Fe_2O_3 - $ZrSiO_4$ coral pigments, *J. Dyes and Pigments.*, 99, 1029-1035, 2013.
- [6] Schabbach, L.M., Bondioli, F., Ferrari, A.M., Manfredini, T., Petter, C.O and Fredel, M.C. Influence of firing temperature on the color developed by a $(Zr,V)SiO_4$ pigmented opaque ceramic glaze, *J. of the European Ceramic Society.*, 27, 179–184, 2007.
- [7] Schabbach, L.M., Bondioli, F., Ferrari, A.M., Petter., C.O and Fredel M.C. Colour in ceramic glazes: efficiency of the Kubelka-Munk model in glazes with a black pigment and opacifier, *J. of the European Ceramic Society.*, 29, 2685–2690, 2009.
- [8] Schabbach, L.M., Bondioli, F and Fredel M.C. Colouring of opaque ceramic glaze with zircon pigments: formulation with simplified Kubelka-Munk model. *J. of the European Ceramic Society.*, 31, 659-664, 2011.

[9] Gonçalves, I.G., Petter, C.A and Machado J.L. Quantification of hematite and goethite concentrations in kaolin using diffuse reflectance spectroscopy: a new approach to Kubelka-Munk theory. *Clays Clay Miner*, 60 (5), 473–483, 2012.

[10] Li, X., Zhang, P., Yang, J and Guo, T. Influence of particle size distribution of dental opacifier on the color of titanium opaque porcelain. *J Dent*, 39S, 45–50, 2011.

[11] Kubelka, M.F. Ein beitrage zur optic der farbanstriche, *Z. Tech. Phys.*, 12, 593, 1931.

[12] Jaroslav, P., Jan, H y Jan, J. Basic methods for measuring the reflectance color of iron oxides, *Optik.*, 118, 278-288, 2007.

[13] Mestre, S., Sanchez, E., Soler, C y Portoles, J. Utilización de la teoría de Kubelka Munk para optimizar el reciclado de residuos crudos de gres porcelánico. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio.*, 41, 429-435, 2002.

[14] Abouliatim, Y., Chartier, T., Abelard, P., Chaput, C y Delage, C. Optical Characterization of stereolithography alumina suspensions using the Kubelka-Munk model, *J. of the European Ceramic Society.*, 29, 919-924, 2009.

[15] Schabbach, L.M., Bondioli, F., Ferrari, A.M, Manfredini, T y Petter, C.O. Color in ceramic glazes: Analysis of pigment and opacifier grain size distribution effect by spectrophotometer, *J. of the European Ceramic Society.*, 28, 1777-1781, 2008.