

COLORANTES CERAMICOS - OXIDOS COLORANTES

Existen dos metodos de coloracion de vidriados ceramicos:

1) COLORANTES u OXIDOS COLORANTES

El elemento cromoforo desarrolla el color formando parte integrante de la propia red del silicato, como ion soluble (o como suspension coloidal). Por ejemplo oxidos o sales de cobre, hierro y otros metales de transicion que se disuelven en el silicato fundido, coloreandolo. Las materias primas que actuan asi se denominan COLORANTES . Por lo tanto, el vidriado se colorea con los iones de metales de transicion.

Excepto el Cr₂O₃, todos los OXIDOS COLORANTES empleados tienen ademas un carácter fundente (aunque poca influencia en la fusibilidad puesto que se emplean en porcentajes reducidos)

La coloracion obtenida depende del cation colorante y su concentracion, de su estado de oxidacion, de la composicion del vidriado, de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento, por lo que en general, dan colores POCO ESTABLES.-

2) PIGMENTOS PUROS O PIGMENTOS CALCINADOS

Inclusion o mezcla de la sustancia cromofora en la estructura del vidriado, formando parte como particulas individuales o pigmentos. Son inertes en el silicato fundido, al que le aportan su propio color. El vidriado se colorea mediante particulas cristalinas coloreadas e insolubles en silicatos fundidos. La coloracion obtenida depende de la estructura y composicion del pigmento y de su concentracion. Estan poco afectados por los cambios de temperatura (en el rango de trabajo) y por la composicion del esmalte. En general dan colores MUY ESTABLES.-

1A) OXIDO COLORANTE - COBALTO (Co)

Materias primas:

Oxido de Cobalto(II)	CoO	Gris
Oxido de Cobalto(III)	Co ₂ O ₃	Gris-negro
Tetroxido de Cobalto	CoO.Co ₂ O ₃	Negro
Carbonato de Cobalto	CoCO ₃	Esferocobaltita
Sulfato de Cobalto	CoSO ₄ .7H ₂ O	Bieberita
Nitrato de Cobalto	Co(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	

Se emplea para obtener colores azules.. Habitualmente en silicatos fundidos coloreados con Cobalto se encuentra en disolucion el cation Co²⁺, muy estable, que desarrolla un intenso color azul independiente-mente del tipo de atmosfera (oxidante o reductora).

En condiciones especiales pueden obtenerse colores rosa, violeta y rojo con oxido de Cobalto y las pro- porciones adecuadas de MgO, SiO₂ y B₂O₃. Los alcalinos y especialmente el Potasio, tienden a aumentar el color azul. Es fundente.

Es un colorante muy energetico, por lo que ya aparece la coloracion con adiciones extremadamente pequeñas (del orden del 0,05%). Con menos del 0,25 % ya se obtiene una coloracion azul.

Cuando se emplea el oxido puede dar un color azul moteado, en cambio si se emplea carbonato como fuente de Cobalto el color es muy uniforme. Pueden obtenerse colores negros cuando es usado en combinacion con oxidos de hierro y manganeso.-

Es toxico. Deben tomarse precauciones en su manejo.-

2A) OXIDO COLORANTE - COBRE (Cu)

Materias primas:

Oxido de Cobre (I)	Cu ₂ O	Cuprita (rojo)		
Oxido de Cobre (II)	CuO	Tenorita, Melaconita (negro)		
Carbonato de cobre	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	Malaquita (Carbonato verde de cobre)		
Carbonato de Cobre	2CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	Azurita, Chessilita		
Sulfato de Cobre anhidro	CuSO ₄	Blanco		
Sulfato de Cobre hidratado	CuSO ₄ .2Cu(OH) ₂	Antierita		
Sulfuro de Cobre (I)	Cu ₂ S	Calcosina, Redrutita		
Sulfuro de Cobre (II)	CuS	Covelina		

Se emplea frecuentemente para obtener color verde en atmosfera oxidante y rojo en atmosfera reductora.

Pueden obtenerse tambien rosas, azules, negros y lustres metalicos.

Es un oxido muy sensible a la atmosfera del horno. En los vidriados fundidos en atmosfera oxidante suele estar presente el cation Cu^{2+} que según su coordinacion dara color azul o verde.

En vidriados de plomo da tonalidades entre el verde hierba claro a verde oscuro, según la cantidad introducida.

Con plomo y boro da colores del verde azulado a verde turquesa. Igual con alcalinos y boro.

En vidriados con grandes cantidades de alcalinos o alcalinos puros da colores entre el azulado claro y azul turquesa oscuro. Puede obtenerse un azul turquesa con vidriados alcalinos y SnO_2 .

Con titanio y magnesio vira hacia el pardo.-

En los vidriados fundidos en atmosfera reductora el cobre puede dar colores (rojo sangre de toro) por precipitacion del Cu metalico en tamaños coloidales. Este color se potencia agregando una pequeña cantidad de SnO_2 (0,3 %) y de oxido de hierro.

Se pueden provocar reducciones localizadas añadiendo a la composicion un 2 % de carburo de silicio muy fino.

Un exceso de CuO a partir del 6 % vira hacia el negro con superficies mate.

Tener en cuenta que el CuO actua tambien como fundente y los esmaltes coloreados unicamente con CuO (especialmente los esmaltes de Pb) suelen tener una baja resistencia a los acidos.-

3A) OXIDO COLORANTE - CROMO (Cr)

Materias primas:

Oxido de Cromo (II)	CrO	
Oxido de Cromo (III)	Cr ₂ O ₃	Verde comun
Dioxido de Cromo	CrO ₂	Negro
Trioxido de Cromo	CrO ₃	Rojo

Cr₂O₃ es muy poco soluble en los silicatos fundidos, por lo que su mecanismo de coloracion es analogo al de los pigmentos, confiriendo al vidriado el color verde caracteristico de la materia prima. Es muy estable. Es preferible no emplear Zn ni Mg cuando se desea obtener esmaltes verdes de cromo.-

Para colorear por disociacion ionica debe disolverse por lo cual es necesaria una intensa molienda y pequeñas cantidades de adiccion, ya que al aumentar el % de colorante añadido por encima del 1 %, aparece rapidamente el color verde de los cristales de Cr₂O₃ que opacifica el esmalte.

En vidriados alcalinos opacificados con SnO_2 da coloraciones rosas y rojos pardos. Esmaltes feldespaticos ricos en Mg pueden dar en cocciones reductoras colores rosas de cromo.

El Zn destruye los colores de Cromo al formar una espinela de Zn-Cr de color pardo, muy estable. El Cr₂O₃ empieza a volatilizarse hacia los 1180 °C por lo que puede contaminar las piezas que esten en su proximidad en el horno.

4A) OXIDO COLORANTE - HIERRO (Fe)

Materias primas:

Oxido de Hierro (II)	FeO	Wustita (negro)		
Oxido de Hierro (III)	Fe ₂ O ₃	Hematita, Martita, Rojo veneciano (rojo)		
Tetroxido de Hierro	Fe ₂ O ₃ .FeO	Magnetita		
Oxidos hidratados	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	Goethita, Lepidocrocita, Limonita.		
	2Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	Turgita, Hematita marron		
	3Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	Orin		
Carbonato de Hierro (II)	FeCO ₃	Siderita, Chalibita, Hierro espatico		
Sulfato de Hierro (II)	FeSO ₄ .7H ₂ O	Copperas, Melanterita, Vitriolo verde		
Sulfuro de Hierro	FeS ₂	Pirita, Marcasita		

Se emplea frecuentemente para obtener una amplia gama de colores rojizos, marrones, amarillos, etc. Es muy sensible a la atmosfera del horno. En los vidriados fundidos suele estar presente una mezcla de los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} . El color resultante depende de la cantidad de hierro presente y de la proporcion entre ambos cationes que a su vez depende de la composicion del vidriado, de la temperatura-ciclo de coccion y de la atmosfera del horno.

El Fe^{2+} da tonalidades verde-azuladas y es un fundente energetico. El Fe^{3+} da preferentemente colores pardo-rojizos y tiene un comportamiento refractario.

El color obtenido con materias primas que aportan hierro, depende mucho de la composicion del vidriado en el que esta disuelto: vidriados alcalinos en presencia de ZnO dan tonalidades verdosas, vidriados ricos en B₂O₃ desarrollan tonalidades amarillo-marronaceas. Los oxidos de Ti y Zn facilitan la coloracion amarilla en vidriados mate. El SnO_2 vira los colores amarillos de hierro hacia tonalidades pardo-rojizas. Ca y Mg en cantidades elevadas viran el color del hierro hacia tonos verde oliva.

En coccion reductora se pueden obtener suaves colores verde celadon con un 0,5 - 2 % de Fe₂O₃. Entre el 2 - 3 % puede obtenerse un verde celadon oscuro. Mas de un 7 % de Fe₂O₃ en el vidriado puede generar burbujas que pueden quedar

atrapadas en el vidriado si el enfriamiento es muy rapido o si la viscosidad en fundido es muy elevada.

Se emplea frecuentemente para modificar la tonalidad obtenida con otros oxidos colorantes o pigmentos, por ejemplo oscurece los verdes de Cu o adicionado junto a pigmentos amarillos, les hace virar hacia tonalidades anaranjadas y marrones.

5A) OXIDO COLORANTE - MANGANESO (Mn)

Materias primas:	Oxido de Manganeso	MnO	Manganosita		
	Dioxido de Manganeso	MnO ₂	Pirrolusita, Polianita, Oxido negro		
	Oxido de Manganeso (III)	Mn ₂ O ₃	Braunita (marron)		
	Tetroxido de Manganeso	Mn ₃ O ₄	Hausmannita (rojo)		
	Oxido hidratado	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	Manganita		
	Carbonato de Manganeso	MnCO ₃	Rodocrosita, Dialogita (rosa)		

El MnO₂ tiene un comportamiento refractario a temperaturas inferiores a 1080 °C, pero una vez superada esa temperatura actua como fundente. Los compuestos de Mn permiten obtener una amplia gama de colores según la cantidad añadida, el tipo de vidriado en el que esten disueltos y la valencia de los cationes, que puede ser Mn²⁺ y Mn³⁺. Los colores obtenidos van de tonalidades del pardo claro a oscuro, violeta, purpura y negro.

Vidriados ricos en Pb dan pardo y negro, vidriados de Boro dan pardo violaceo a negro, vidriados alcalinos de Boro dan violeta pardo a negro, vidriados alcalinos dan violeta rojizo a negro. A medida que aumenta la proporcion de alcalinos en el vidriado se favorece la obtencion del color violeta (cation Mn³⁺). Los esmaltes alcalinos violeta de Mn deben tener poca Al. El Ba, Ca y Mg. Interfieren poco con el color.

A alta temperatura y si la coccion no es muy oxidante, los oxidos de Mn tienen tendencia a liberar Oxigeno por lo que pueden provocar burbujas en el esmalte en vidriados de elevada viscosidad de fundido. Favorece la solubilidad del Pb por lo cual no es conveniente emplearlo en vajillas o cazuelas en contacto con los alimentos que tengan vidriado plumbico.

La cantidad minim de MnO₂ en la composicion para obtener coloraciones es del 1 %. La cantidade maxima oscila entre el 6 - 8 % Mayores cantidades dan lugar asobresaturacion dando color negro mate.-

6A) OXIDO COLORANTE - NIQUEL (Ni)

Materias primas:	Oxido de Niquel (II)	NiO	verde
	Oxido de Niquel (III)	Ni ₂ O ₃	negro
	Carbonato de Niquel	NiCO ₃ .2Ni(OH) ₂ .4H ₂ O	Zararita

La coloracion se debe a la presencia del cation Ni²⁺. Es un colorante energetico aunque muy imprevisible debido a la variabilidad de su valencia con las condiciones de coccion y con la composicion del vidriado.

A partir de 1200 °C se vuelve muy inestable actuando como fundente, e inicia la volatilizacion. Es por lo tanto poco usado cuando se requiere fiabilidad en el color.

Da colores que van del marron al caqui, verde y azul: vidriados ricos en Zn dan coloraciones azules con bajo % de oxido de niquel (2 %) Estos azules viran al violaceo aumentando la proporcion de Ca y Ba y disminuyendo la de Zn. Una gran cantidad de Ba o de Sr vira el color a pardo. En vidriados con alto contenido de Ca da colores amarillos o pardos.

Los colores mas estables de Ni se consiguen en vidriados de Pb, con un % bajo de oxido de Ni (3 %)

Dan tonalidades amarillas en esmaltes de Pb-Li. En esmaltes Na-Pb dan colores rojo-violeta. En esmaltes K-Pb dan colores violeta.

En vidriados con elevadas cantidades de TiO₂ da colores verde de niquel. Se emplea tambien para obtener azules en esmaltes de cristalizaciones. Los oxidos de Niquel son toxicos.-

7A) OXIDO COLORANTE - VANADIO (V)

Materias primas:	Dioxido de Vanadio	VO ₂	azul
	Trioxido de Vanadio	V ₂ O ₃	negro
	Pentoxido de Vanadio	V ₂ O ₅	naranja
	Metavanadato amonico	(NH ₄ VO ₃)	

El Vanadio presenta tres estados de oxidacion que se encuentran en equilibrio en los silicatos fundidos que lo contienen. La coloracion del esmalte depende de la proporcion de cada uno de estos cationes; V³⁺ da color verde y solo esta presente en esmaltes fuertemente reducidos, V⁴⁺ da color azul y V⁵⁺ no da coloracion.

Las coloraciones ricas en alcalinos anulan el efecto colorante del Vanadio, por la formacion de vanadatos estables no coloreados.

Una adicon del 1 - 2 % de pentoxido de Vanadio reduce la tension superficial del esmalte fundido lo que mejora la formacion de interfase entre el soporte y el esmalte.-

El pentoxido y el metavanadato son toxicos.-