

# Caracterización de esmaltes plúmbicos cerámicos mediante reflectometría, microscopía electrónica de barrido y microanálisis

F. CLIMENT MONTOLIU Y M. J. FERNANDEZ RODRIGUEZ

Departamento de Ingeniería Química y Metalúrgica  
(Area de Ciencia de Materiales). Facultad de Química. Universidad de Barcelona

El objetivo del presente trabajo ha sido relacionar tanto el brillo como la transparencia de los distintos esmaltes obtenidos con las características microestructurales que presentan.

El estudio se ha centrado en esmaltes plúmbicos obtenidos a partir de una frita de bisilicato de plomo, caolín y cuarzo.

A las probetas obtenidas se han realizado micrografías por microscopía electrónica de barrido (MEB) sobre cortes transversales pulidos.

Mediante la aplicación de un programa de tratamiento de imágenes se ha determinado el área y el perímetro de las partículas cristalinas, así como el número de poros presentes en la matriz vítrea de cada muestra. Por microanálisis de rayos X por separación de energías (ADEX) asociado a MEB, se ha comprobado que la fase cristalina presente en todas las muestras era de cuarzo y que la matriz vítrea contenía plomo, aluminio y silicio. También se han realizado medidas del brillo especular de las probetas por reflectometría.

Se llega a la conclusión de que sobre las propiedades ópticas de los esmaltes tienen más importancia los cristales dispersos en la matriz vítrea que las burbujas de gases. La presencia de cristales de tamaño pequeño ( $< 100 \mu\text{m}^2$ ) tiene mucha influencia sobre el brillo, en tanto que para la opacidad, el factor que más afecta es la presencia de cristales de mayor tamaño y el número de cristales presentes.

*Palabras clave: esmaltes, plomo, reflectometría, microestructura.*

## Characterization of ceramic lead glazes by reflectometry and SEM-EDS

The objective of the present work is to relate gloss and transparency of different glazes with the microstructural characteristics that they present. This study is centered in lead glazes obtained mixing a lead bisilicate frit, china clay and silica. Micrographies were obtained by scanning electron microscopy (SEM) on polished traversal cutting edges of the specimens obtained. An image treatment program for knowing the area and perimeter of the crystalline particles and bubbles of each specimen is applied. By energy dispersive (X-ray) spectrometry (EDS) associated to SEM it is verified that crystalline phase is silica in all the specimens studied and the vitreous matrix contains lead, aluminium and silicon. The specular gloss of the specimens is also measured by reflectometry.

It is concluded that the importance on optical properties is greater for dispersed crystals than for bubbles. Having much importance on the gloss the presence of crystals of small size ( $< 100 \mu\text{m}^2$ ), whereas the most important factor in opacity are the greatsize crystals and the account of crystalline phase present in the specimen.

*Key words: glazes, lead, reflectometry, microstructure.*

## 1. INTRODUCCION

Un esmalte cerámico se puede definir como un material vítreo que se aplica sobre un soporte cerámico o metálico con dos finalidades, una de protección y otra decorativa. La primera finalidad se consigue al dotarlo de una superficie dura e impermeable, mientras que la segunda se debe a las posibilidades de coloración por adición de diversos colorantes cerámicos, donde el brillo, la opacidad y la textura superficial que presentan los diferentes tipos de esmaltes, todo ello, se obtiene teniendo en cuenta la composición química, la granulometría y el ciclo de cocción al que son sometidos (1).

Los vidriados o esmaltes están formados normalmente por mezclas complejas de silicatos que pueden contener a veces en su interior cristales o burbujas de gases.

El sistema seleccionado para el estudio ha sido  $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , utilizando como fundente una frita de bisilicato de plomo; la elección del plomo se debe a que se trata de un poderoso fundente que facilita la disolución de otros componentes de la mezcla. Su temperatura de fusión es relativamente baja, posee un amplio margen de maduración y una también relativa baja tensión superficial, lo que confiere a sus esmaltes un alto brillo y una buena adherencia al soporte. Los vidrios de plomo poseen igualmente un elevado índice de refracción y una alta densidad (2).

El objetivo del presente trabajo es relacionar una propiedad macroscópica, como es el brillo de cada esmalte, con la presencia de cristales de cuarzo y poros presentes en cada uno de ellos, por medio del estudio micrográfico de MEB realizado sobre cortes transversales y posterior tratamiento de análisis de imagen de las mismas (3).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Los esmaltes estudiados se han preparado a partir de la mezcla de las siguientes materias primas: fritas bisilicato de plomo, caolín y cuarzo. El análisis químico de las materias primas, realizado por fluorescencia de rayos X, aparece en la tabla I. En la figura 1 aparece la composición, en porcentaje molar, de las composiciones estudiadas, sobre el diagrama ternario  $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ .

Tabla I. ANÁLISIS QUÍMICO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

% en peso	Bisilicato de plomo	Caolín
$SiO_2$	32,09	48,76
$Al_2O_3$	4,06	36,18
$PbO$	60,04	
$Na_2O$	3,04	0,32
$K_2O$	0,21	0,7
$CaO$	0,14	0,12
$Fe_2O_3$	0,13	0,45
$TiO_2$	0,13	0,16

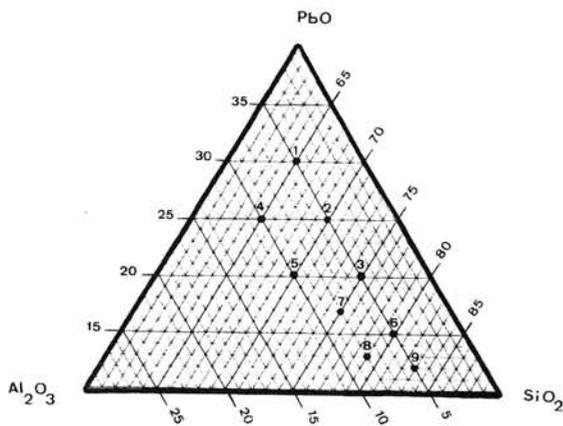


Figura 1. Porcentajes molares de cada muestra en el diagrama ternario  $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ .

Los esmaltes se preparan por dispersión en agua de las materias primas que se aplican sobre un bizcocho de cocción blanca. Las densidades de los esmaltes oscilan entre 1,6 y 1,5 g/ml. El molde del esmalte consiste en un círculo de 2,5 cm de diámetro y 1 mm de altura de acero inoxidable, aplicándose en cada caso 1 g de esmalte. La cocción se realiza en un horno eléctrico Heraeus, siguiéndose la temperatura mediante un termopar situado al lado de las probetas. Las temperaturas de cocción fueron de 900 y 1.000 °C para cada esmalte. El enfriamiento fue por convección en el interior del horno apagado. El aspecto de los esmaltes se muestra en las figuras 2 y 3.

De los distintos esmaltes cortados transversalmente y pulidos se obtuvieron micrografías por MEB (figuras 4 y 5). Por microanálisis de rayos X por separación de energías (ADEX) asociado a MEB, se comprobó que la fase cristalina presente en todos los esmaltes era de cuarzo y que la matriz vítrea contenía plomo, aluminio y silicio.

A las micrografías obtenidas por MEB se les aplicó un programa de tratamiento de imágenes con el fin de determinar el contenido de cuarzo y poros de cada muestra. Este programa permite conocer el número de partículas estudiadas, así como el área y el perímetro de

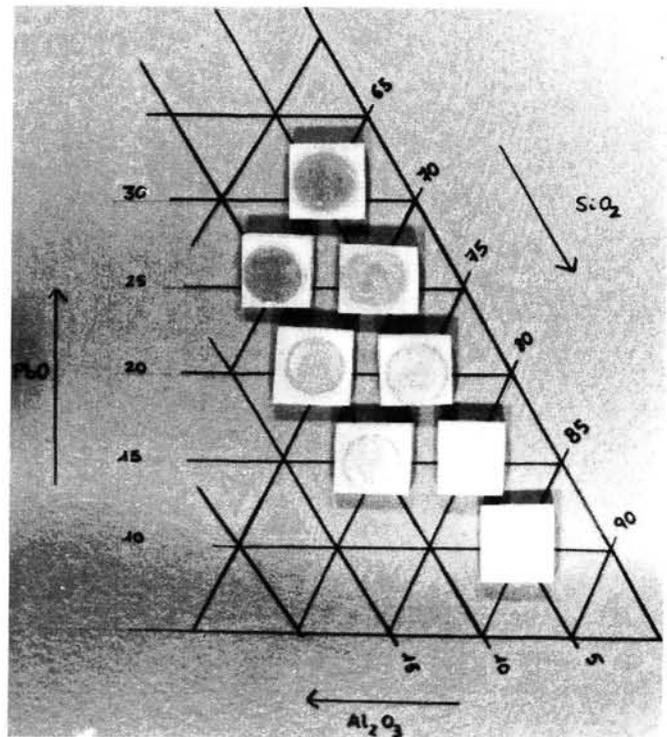


Figura 2. Se muestra el aspecto de las probetas tras la cocción de 1.000 °C

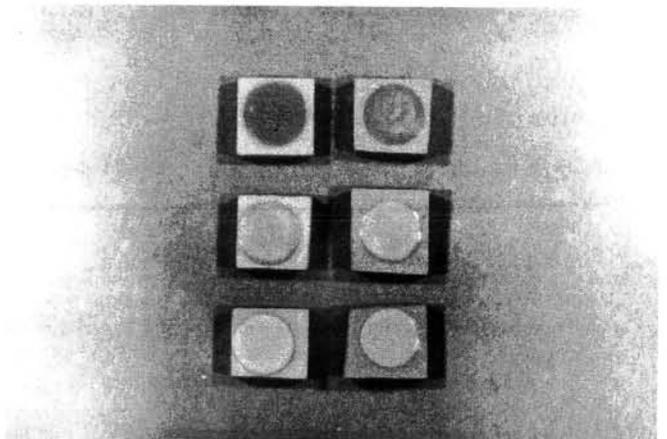


Figura 3. Se muestra el aspecto de las muestras P-2, P-3 y P-5 (de arriba a abajo columna de la izquierda) a 1.000 °C, las de la columna de la derecha son las correspondientes a la cocción de 900 °C

cada una de ellas. A partir de estos resultados es posible conocer el porcentaje total y una distribución de tamaños, tanto de los cristales de cuarzo como de los poros en cada muestra.

El brillo especular de cada esmalte se determinó mediante un reflectómetro Dr. Lange RB-60 con una geometría de medida de 60°. El brillo especular ( $R$ ) se define a partir de la ecuación:

$$R = \frac{I_r}{I_o} \times 1000$$

Donde  $I_r$  es la intensidad de luz reflejada, e  $I_o$  es la intensidad de luz incidente (4).

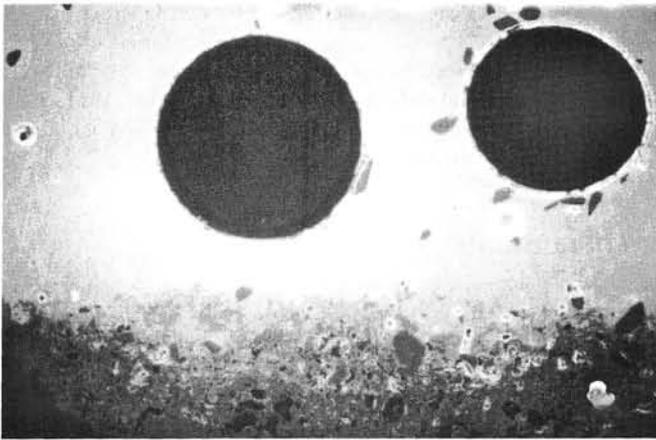


Figura 4. Micrografía por SEM de electrones secundarios de la muestra P-1, cocida a 1.000 °C

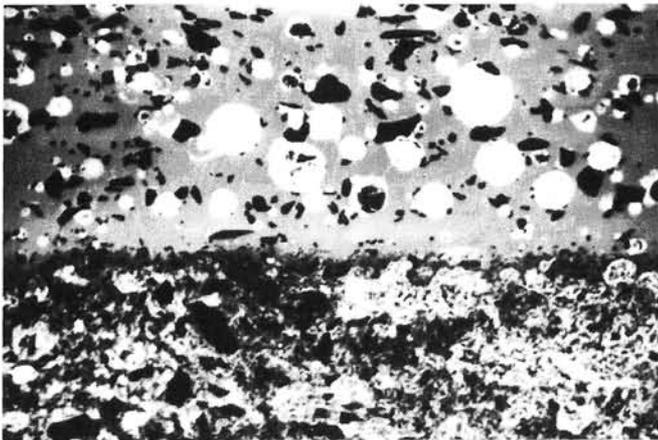


Figura 5. Micrografía de SEM por electrones retrodispersados de la muestra P-3 cocida a 1.000 °C

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En las figuras 2 y 3 se pueden apreciar el brillo y la transparencia que presentan los diferentes esmaltes estudiados, variando tanto la composición química como el ciclo de cocción. En la tabla II vienen indicados los porcentajes de cuarzo y poros para cada esmalte y ciclo de cocción, estos resultados fueron obtenidos mediante el programa de tratamiento de imágenes utilizado. En las figuras 6 y 7 se muestra la distribución de tamaños tanto del cuarzo como de los poros. De los resultados de la tabla II se observa que el porcentaje de cristales de cuarzo aumenta al incrementarse el porcentaje de cuarzo en el esmalte, asimismo puede observarse que en las muestras en las que el porcentaje de alúmina es del 10 % molar, el porcentaje de cuarzo cristalizado es menor que en aquellos esmaltes en los que el contenido de alúmina es del 5 % molar. En lo que respecta a los poros, el porcentaje de los mismos desciende al aumentar la concentración de cuarzo en la muestra. Si se comparan los resultados obtenidos para las dos temperaturas de cocción se observa que los esmaltes cocidos a 900 °C presentan una mayor cantidad de cristales de cuarzo y una menor presencia de poros.

Las figuras 6 y 7 muestran la distribución de tamaños del cuarzo y de los poros de la probeta y puede observarse que al disminuir la cantidad de cuarzo presente en la muestra los cristales que aparecen en el esmalte disminuyen de tamaño y los poros son mayores; de igual manera disminuyen el número de cristales y poros presentes en la muestra.

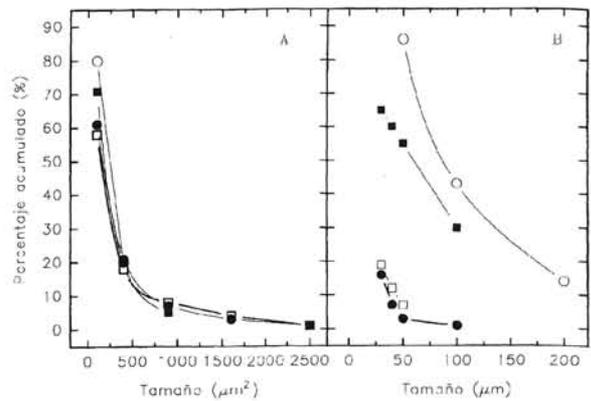


Figura 6. Distribuciones de tamaños del cuarzo (A) y diámetro de los poros (B) para las siguientes composiciones indicadas en la figura 1: O P-1, ● P-3, □ P-6, ■ P-4, obtenidas en la cocción a 900 °C

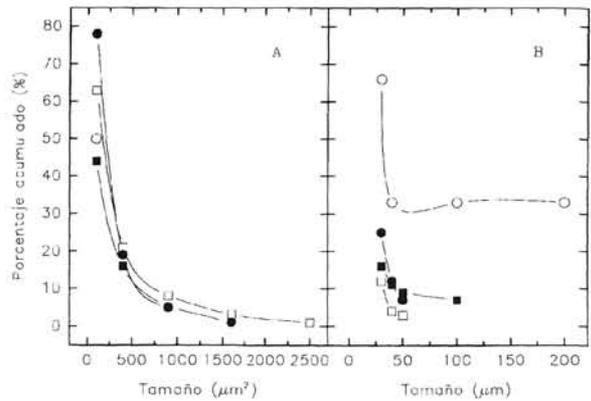


Figura 7. Distribuciones del tamaño del cuarzo (A) y diámetro de los poros (B) para las siguientes composiciones: O P-1, ● P-3, □ P-6, ■ P-4, cuando la temperatura de cocción fue de 1.000 °C

Tabla II. PORCENTAJES DE CUARZO Y POROS TOTALES PARA CADA MUESTRA A LAS TEMPERATURAS DE COCCIÓN INDICADAS. LAS COMPOSICIONES APARECEN EN LA FIGURA 1

	% Cuarzo 900 °C	%Cuarzo 1.000 °C	% Poros 900 °C	% Poros 1.000 °C
P-1	1,5	1,0	18,3	32,8
P-2	5,8	3,6	13,5	20,8
P-3	12,8	9,6	12,3	17,8
P-4	2,2	1,5	26,8	26,6
P-5	5,0	3,2	15,4	22,9
P-6	22,1	11,3	9,2	10,0
P-7	16,1	14,4	14,3	11,2

En la tabla III se detallan los valores del brillo especular y de los porcentajes totales de cuarzo y poros presentes en los distintos esmaltes cocidos a 1.000°C, se observa como el brillo disminuye al aumentar el porcentaje de cristales presentes en la muestra y que éstos son más numerosos y de mayor tamaño; igualmente puede apreciarse (ver figuras 2 y 3) que estas muestras se vuelven más opacas y al mismo tiempo que la presencia de poros de gran tamaño tienen menor incidencia en el brillo.

Tabla III. RESULTADOS DE BRILLO ESPECULAR (R) Y PORCENTAJES TOTALES DE CUARZO Y POROS PARA CADA MUESTRA. LA TEMPERATURA DE COCCIÓN FUE DE 1.000 °C. LAS COMPOSICIONES VIENEN INDICADAS EN LA FIGURA 1

	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
R	110,7	104,6	80,5	96,8	41,5	29,9	20,0
% Cuarzo	1,0	3,6	9,6	1,5	3,2	11,3	14,4
% Poros	32,8	20,8	17,8	26,6	22,9	10,0	11,2

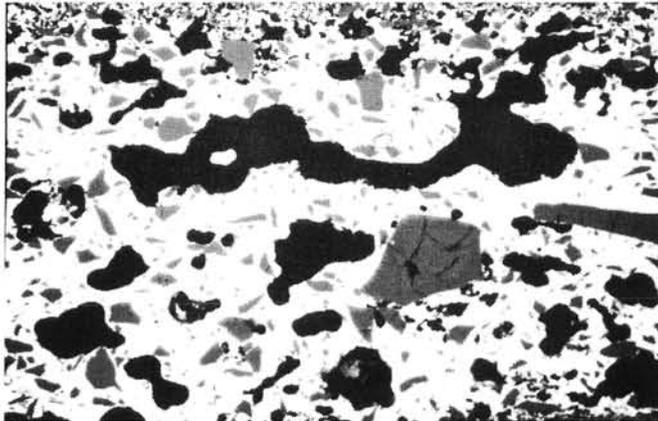


Figura 8. Micrografía de SEM de electrones retrodispersados de la muestra P-8 cocida a 900 °C

En la figura 8 aparece la micrografía por MEB de la muestra P-8 cocida a 900 °C, no incluida en el estudio de brillo especular por no tener una superficie vítrea. En dicha figura puede observarse el aspecto interno de la matriz vítrea, en la que se detecta la presencia de poros no esféricos, así como una corteza superficial formada por cristales de cuarzo de muy pequeño tamaño. A partir de estas observaciones podemos deducir que al aumentar la concentración de fundente en la muestra, así como la temperatura de cocción, los poros evolucionan hasta obtener la forma circular que observamos en las muestras estudiadas. El hecho de que estos poros no desapa-

rezcan debe relacionarse con una elevada tensión superficial de los esmaltes. Sólo en el caso de la muestra P-1 se ha observado la presencia de algún poro abierto al exterior, pero en número muy inferior al de los poros internos. La presencia de la corteza no fundida indica que la fusión empieza en la interfase esmalte-biscocho, evolucionando hacia el exterior.

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados mostrados podemos deducir que el factor que más afecta al brillo de las probetas es la presencia de pequeños cristales de cuarzo (tamaño inferior a 100  $\mu\text{m}^2$ ) en las zonas próximas a la superficie del mismo, por lo que al disminuir la temperatura de cocción serían más numerosos, lo mismo que sucede al disminuir en la composición del esmalte la cantidad de fundente. Por el contrario, el incremento del tamaño de los cristales de cuarzo y un aumento del número de los mismos estaría relacionado con el aumento de la opacidad del esmalte (5). Teniendo poca incidencia en lo referente tanto al brillo como a la opacidad la presencia de poros de gran tamaño. ♦

**Agradecimientos.** Los autores agradecen a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona la ayuda prestada; en especial, las secciones de Microscopía electrónica de barrido y Tratamiento de imágenes.

#### Bibliografía

1. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann. *Introduction to ceramics*. Edit. John Wiley and Sons Inc. New York. (EE.UU.) 1976.
2. J.S. Nordyke. pp. 7-11 en *Lead in the world of ceramics*. Edit. American Ceramic Society. New York (EE.UU.) 1984.
3. R.M. Fulrath, J.A. Pask. *Ceramic microstructures*. Edit. John Wiley and Sons Inc. New York (EE.UU.) 1968.
4. Ficha ASTM nº 15.02-C584.
5. P.B. Vandiver, W.D. Kingery. «Composition and structure of chinese Song dynasty celadon glazes from Longquan». *Ceramic Bull.* **63** [4] 612-616 (1984).

Libros editados por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

## Materiales Refractarios y Siderurgia

(Jornadas de Arganda del Rey, 4-5 mayo 1984)

160 páginas

**Precio:**

Socio 4.500 ptas.

No socios 6.000 ptas.



### I. Experiencias y perspectivas de la utilización de materiales refractarios en la industria siderúrgica.

- D. Ernesto Badía Atucha, jefe de obras y refractarios de Altos Hornos de Vizcaya, y D. Ignacio Larburu Ereño: Refractarios para hornos altos en AHV.  
 D. Gabino de Lorenzo y D. Francisco Egea Molina: Revestimientos refractarios en horno alto de Ensidesa.  
 D. Jesús María Valero, de S.A. Echevarría: Cucharas de tratamiento secundario de acero.  
 D. Jesús Valera, Ensidesa-Veriña: Evolución de la duración de revestimientos en las acerías de Ensidesa.  
 D. J.A. Pérez Romualdo, jefe de colada continua de Altos Hornos del Mediterráneo: Refractarios en cucharas de acero y colada continua de slabs.

### II. Investigaciones en el campo de materiales refractarios en el Instituto de Cerámica y Vidrio.

- Prof. Dr. Salvador de Aza, Director del ICV: El Instituto de Cerámica y Vidrio. Estructura y objetivos.  
 D. Emilio Criado Herrero: El sector español de refractarios y la industria siderúrgica. Evolución y perspectivas.  
 Dr. Francisco José Valle Fuentes: Tendencias en el análisis de materiales refractarios.  
 Dr. Serafín Moya Corral: Materiales cerámicos tenaces basados en mullita-circón.  
 Dra. Pilar Pena Castro: Materiales refractarios basados en circón.  
 D. Angel Caballero Cuesta: Evolución de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas.  
 Dr. Rafael Martínez Cáceres: Cementos refractarios.

■ La reserva de ejemplares y los pedidos deben dirigirse a: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Ctra. de Valencia, Km. 24,300. 28500 Arganda del Rey (Madrid)