EFECTO DE LA PROPORCIÓN DE BaO Y Al₂O₃ SOBRE LA CRISTALIZACIÓN SUPERFICIAL DEL ESMALTE DE GRES PORCELÁNICO

Fahriye Altindal ⁽¹⁾, Suleyman Onder Varisli ⁽¹⁾, Sumeyra Guven ⁽¹⁾, Umit Engin Anil ⁽¹⁾, Bunyamin Ozturk ⁽¹⁾, Selcuk Bulut Yazan ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Akcoat R&D Center, Ceramic Coatings Division, 2nd IZ, 54300, Sakarya, Turquía

RESUMEN

Los esmaltes antideslizantes convencionales tienen una mayor rugosidad superficial a causa de la incorporación de partículas duras embebidas en su matriz vítrea, que degradan su estética y facilidad de limpieza. Este estudio tiene como objeto conseguir una superficie lisa con alta resistencia al deslizamiento sin comprometer la estética y la facilidad de limpieza, mediante el control de la cristalización del esmalte. Se observó que la sustitución de la frita mate de bario por Al₂O₃ aumentaba la cristalización de corindón. Por otra parte, el análisis por MEB mostró que un incremento de frita mate de bario favorece el desarrollo de cristales rectangulares de celsiana. Aunque la rugosidad superficial aumentaba con mayor contenido en Al₂O₃, no había cambio significativo en la resistencia al deslizamiento, mientras que el aspecto empeoraba, debido a la opacidad de las partículas de Al₂O₃. Se ha demostrado que es posible obtener una superficie lisa con resistencia al deslizamiento aceptable mediante la optimización de la cristalización del esmalte y la incorporación de partículas duras.

1. INTRODUCCIÓN

El gres porcelánico es uno de los productos más usados en la construcción, producidos a partir de materiales inorgánicos que incluyen sílice, alcalinos y materiales duros [1]. Las baldosas de gres porcelánico se pueden clasificar según la mezcla de materias primas, ciclo de cocción, porosidad, absorción de agua y composición del esmalte aplicado sobre su superficie [2]. Entre las baldosas cerámicas, las de gres porcelánico son las preferidas debido a su alta resistencia al desgaste, larga vida útil, propiedades mecánicas, y resistencia química y a las manchas. La composición del esmalte juega un papel fundamental en el uso de las baldosas, así como en su textura superficial y en su aspecto estético [3,4].

Las baldosas de gres porcelánico son las preferidas en interiores y en zonas públicas en las que se requiere un alto rendimiento técnico y de seguridad, debido a sus excelentes características técnicas. Entre las texturas superficiales, el gres porcelánico esmaltado antideslizante es uno de los mejores candidatos para suelos mojados y contaminados [5].

La demanda de pavimentos cerámicos en zonas públicas ha aumentado recientemente, en especial para baldosas cerámicas con alta resistencia al deslizamiento como requisito básico de seguridad [6]. El Reglamento de Productos de Construcción de la UE No. 305/2011 requiere recubrimientos no deslizantes en zonas susceptibles de causar accidentes de resbalamiento y caída [7]. En términos de seguridad, la resistencia al deslizamiento de las baldosas es una medida significativa para zonas con tránsito peatonal intenso, así como para suelos mojados, resbaladizos y contaminados [8].

Para prevenir el resbalamiento, se requiere resistencia al deslizamiento y rugosidad superficial, especialmente en suelos mojados y contaminados. La rugosidad superficial es una propiedad importante que afecta tanto a la facilidad de limpieza de la superficie como a su resistencia al deslizamiento [9,10]. Hay varios factores que afectan a la rugosidad superficial, tales como la distribución de tamaños de partícula del esmalte, el espesor del engobe y de la capa de esmalte y el tipo de aplicación del esmalte [11]. Hay varios estudios para incrementar la resistencia al deslizamiento y la rugosidad superficial del gres porcelánico usado especialmente en zonas exteriores, tales como playas de piscinas, aceras, zonas peatonales de los jardines, etc. Los estudios convencionales consisten en aumentar la rugosidad superficial incorporando partículas duras como alúmina, cuarzo y fritas trituradas [12,13]. Sin embargo, un exceso de incorporación de alúmina o de fritas trituradas aumenta la opacidad, influyendo negativamente en las propiedades estéticas y decorativas.

En este contexto, el objeto de este estudio es obtener una superficie lisa con alta resistencia al deslizamiento, sin comprometer la estética y la facilidad de limpieza, mediante el control de la cristalización del esmalte. Para ello, se prepararon diferentes esmaltes mate resistentes al deslizamiento con contenidos variables de óxido de bario (BaO) y óxido de aluminio (Al₂O₃). Se estudió la correlación entre la cristalización y la microestructura, así como la rugosidad superficial, resistencia a las manchas y resistencia al deslizamiento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó una frita mate de bario comercial (Akcoat, Turquía) y materias primas industriales (caolín, albita, dolomita, arcilla, nefelina) para producir el esmalte cerámico. Se incorporó corindón en diferentes proporciones (5, 15, 25, 35 y 45% en peso) sustituyendo a la frita mate de bario en la formulación. La composición química de la frita y de los esmaltes se muestra en las Tablas 1 y 2, respectivamente. Se pesaron 300 g de las composiciones de esmalte y se molturaron con bolas de alúmina durante 20 minutos. Las barbotinas de esmalte se aplicaron sobre la superficie de baldosas de gres porcelánico crudo mediante pulverización. Las piezas esmaltadas se secaron a 110°C durante 30 minutos y se cocieron a 1210°C durante 58 minutos en un horno industrial de cocción rápida.

Materia prima	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ka₂O	Na₂O	BaO
Frita mate de bario	40-5	13-17	3-7	0-2	0-2	0-2	33-38

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ka ₂ O	Na ₂ O	BaO	B ₂ O ₃
R1	44,8	20,5	6,5	2,7	1,1	3,1	18,8	1,9
R2	40,4	30,0	6,0	2,5	1,1	3,0	15,0	1,6
R3	35,9	39,5	5,6	2,3	0,9	2,9	11,2	1,2
R4	31,5	48,9	5,1	2,1	0,9	2,9	7,5	0,8
R5	27,1	58,5	4,7	1,9	0,8	2,9	3,8	0,4

Tabla 1. Composición química	a (% en peso)) de la frita	comercial
------------------------------	---------------	---------------	-----------

Tabla 2. Composición química (% en peso) de los esmaltes desarrollados

Para evaluar la cristalización se utilizó el análisis por DRX (D8 Eco, Bruker). Se usó microscopía electrónica de barrido (MEB) para investigar la evolución microestructural y morfológica de las fases cristalinas (FEI Quanta FEG 450). La rugosidad superficial de las superficies esmaltadas se midió con un perfilómetro manual (Time group, TR200), tomando los valores de Ra y Rz. Ra es la rugosidad media de la superficie y Rz es la diferencia entre el valle más profundo y el pico más alto de la superficie. La resistencia a las manchas de las superficies esmaltadas se determinó según la norma ISO 10545-14 [14]. La resistencia al deslizamiento se midió por el método de ensayo del péndulo según la norma BS-7976 y se expresó como valor de ensayo del péndulo (PTV) [15]. Los valores colorimétricos de la superficie se midieron con un espectrofotómetro (Konica Minolta, CM 600d) según las coordenadas CIE Lab, expresadas como L* (claridad), a* (rojo, verde) y b* (azul, amarillo).



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el comportamiento de transformación de fases de los esmaltes después del proceso de cocción. Se observó que la fase cristalina principal era la celsiana ($Ba_{0.8}Al_{1.6}Si_{2.4}O_8$, PDF #04-011-0793) a 26.66° (20) para R1 y R2. Cuando disminuye la proporción de BaO, la intensidad del pico de celsiana tiende a disminuir. Sin embargo, el aumento de proporción de Al_2O_3 favorecía la formación de cristales de corindón ($a-Al_2O_3$, PDF #00-046-1212) a 35.15° (20). Como se ve en la Figura 1, el espectro de cristales de corindón se hacía más agudo y más intenso para R3, R4 y R5. También se detectó albita ($Na_{0.685}Ca_{0.347}Al_{1.46}Si_{2.54}O_8$, PDF #01-083-1939) a 27.80° (20) como fase secundaria. Por otra parte, se observó que los espectros de cristales de albita se hacían gradualmente mayores con la disminución de la proporción de BaO.



Figura 1. Espectro de DRX del comportamiento de transformación de fases de los esmaltes

El efecto de la proporción de Al₂O₃ y BaO sobre la microestructura de los esmaltes se muestra en la Figura 2 a 2000x aumentos. Se ve que, después del proceso de sinterización, el esmalte desvitrificaba en cristales rectangulares de celsiana monoclínica con un aumento de la proporción de BaO. Barrachina et al. informaron sobre cristales rectangulares de celsiana uniformemente distribuidos en su estudio de esmalte antideslizante [16]. El tamaño de los cristales de celsiana y su distribución disminuyen gradualmente con el incremento del contenido en Al₂O₃. Por otra parte, el incremento y la disminución de la intensidad de picos de los cristales del espectro DRX estaban en sintonía con la variación del tamaño de los cristales de celsiana y corindón, Además, se veía en la Figura 2 que en la matriz había cristales más gruesos de corindón. Por lo tanto, cuando el contenido en Al₂O₃ superaba el 30%, la estructura se hacía más porosa debido a los cristales de corindón gruesos y amorfos de la superficie (Figuras 2c – 2e). En consecuencia, los cristales de celsiana no se pudieron distribuir de forma homogénea en la matriz del esmalte debido a la estructura porosa y a la escasez de matriz vítrea cuando la proporción de Al₂O₃ aumentaba.



Figura 2. Imágenes MEB en modo BSE (electrones retrodispersados) de las muestras a 2000x aumentos: a) Muestra R1, b) Muestra R2, c) Muestra R3, d) Muestra R4, e) Muestra R5 (**G:** Matriz vítrea, **C:** Corindón, **S:** Celsiana)

La Figura 3 muestra los resultados del valor de ensayo del péndulo (PTV) y de la rugosidad superficial de las superficies esmaltadas con contenidos variables en Al₂O₃. Los resultados de la muestra R1 son 41 para el PTV y para la rugosidad superficial Ra=2,150±0,1 y Rz=9,091±0,1. La Figura 2 indica claramente que los cristales rectangulares más pequeños en la matriz vítrea de la muestra R1 son la causa de la disminución del PTV y de la rugosidad superficial. Sin embargo, la combinación de los cristales rectangulares y de los más gruesos y amorfos de corindón sobre la superficie subieron a 89 el valor de PTV de resistencia al deslizamiento de la muestra R2. Cuando se incrementó el contenido en Al₂O₃ al 30%, el valor de PTV y de la rugosidad superficial aumentaron rápidamente a 89 y Ra=3,301±0,1 y Rz=16,597±0,1, respectivamente. Cuando la proporción de Al_2O_3 aumentó del 30% al 58,46%, la resistencia al deslizamiento y la rugosidad superficial de las muestras aumentaban ligeramente. La muestra R5, que presenta la proporción más baja de BaO y la más alta de Al_2O_3 , alcanzó el valor más alto de resistencia al deslizamiento de 92 y una rugosidad superficial de Ra=4,039±0,1 y Rz=19,440±0,1, respectivamente. Vermol et al. observaron que la incorporación de corindón y el aumento de resistencia al deslizamiento causaban una disminución de la tonalidad del diseño debido a una mayor opacidad de la superficie [5]. Se observó que, como los cristales de corindón aparecían en la superficie con el incremento de la proporción de Al_2O_3 , la resistencia al deslizamiento y la rugosidad superficial aumentaban debido a la estructura porosa. En consecuencia, el valor de ensayo del péndulo (PTV) de 36+ muestra una superficie de bajo potencial deslizante según la norma BS 7976. Por lo tanto, los resultados demuestran que las superficies tienen un bajo potencial deslizante [15].



Figura 3. Valores de ensayo del péndulo y de rugosidad superficial a diferentes proporciones de Al₂O₃

La Figura 4 muestra la clase de resistencia a las manchas de las superficies esmaltadas. La muestra R1 resultó de la Clase 5, correspondiente a la mejor facilidad de limpieza de la superficie según la norma ISO 10545-14 gracias a su menor rugosidad superficial. La baja facilidad de limpieza se puede explicar por una estructura muy porosa y una alta rugosidad superficial. Las imágenes MEB mostraron claramente una estructura rica en cristales pequeños en la muestra R1 y una estructura rica en poros en la muestra R5. Además, el aumento de rugosidad superficial debido al incremento de la proporción de Al₂O₃ daba como resultado una pobre resistencia a las manchas. El aumento de la formación de pequeños cristales rectangulares sobre la superficie aseguraba la facilidad de limpieza de la superficie.



Figura 4. Representación visual de los resultados de la resistencia a las manchas de las superficies de contenido variable en Al₂O₃

En la Figura 5 se muestran los valores colorimétricos de las superficies. Los contenidos más altos en BaO mostraban los menores valores de L* y mayores valores de a* b* en la superficie, que afectan positivamente a la percepción del color. Sin embargo, los menores contenidos en BaO causaban la disminución de los valores de a* y b* en la superficie, como se muestra en la Figura 5. Sobre todo, los valores de L* de las muestras aumentaban gradualmente con el incremento del contenido en AI_2O_3 debido a la mayor formación de cristales de corindón. Además, varios estudios mostraron que la excesiva incorporación de alúmina tiende a aumentar la opacidad de la superficie.



Figura 5. a) Superficies esmaltadas de baldosas de gres porcelánico esmaltado con impresión digital b) representación gráfica de los valores colorimétricos de las muestras definidos como as L*, a*, b*.



4. CONCLUSIÓN

Se observó que el aumento de la proporción de Al₂O₃ promovía el incremento de cristales de corindón, mientras que el aumento de la proporción de BaO promovía los cristales de celsiana. La presencia de los cristales rectangulares de celsiana sobre la superficie proporciona la mejor facilidad de limpieza, calificada como Clase 5. La mayor cantidad de Al₂O₃ causaba una estructura rica en poros sobre la superficie, así como mayor rugosidad superficial y, en consecuencia, pobre facilidad de limpieza de las superficies esmaltadas. Además, los cristales de corindón formados causaban un aumento de la opacidad de la superficie. En conclusión, se observó que, mediante el control de la cristalización del esmalte, se puede obtener una superficie lisa con alta resistencia al deslizamiento, sin comprometer la estética ni la facilidad de limpieza.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Almeida, M. I., Dias, A. C., Demertzi, M., & Arroja, L. (2016). Environmental profile of ceramic tiles and their potential for improvement. Journal of Cleaner Production (131), 583-593.
- [2] Boch, P., & Nièpce, J.-C. (2007). Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications. Newport Beach, USA: ISTE Publications.
- [3] Terjék, A., & Józsa, Z. (2015). Analysis of Surface Properties Determining Slip Resistance of Ceramic Tiles. Periodica Polytechnica Civil Engineering (59), 393–404.
- [4] Garcia, P. B. (2004). The new revolution. (s. 35-54). Castellón, España: Qualicer.
- [5] Vermol, V. V., Kamsah, K., Hassan, O. H., & Anwar, R. (2011). A study on porcelain anti slip tile design. IEEE Colloquium on Humanities, Science and Engineering, 121-124.
- [6] Rincón, R., Benet, M. P., Juarez, J., Cabezón, C., Pedra, J., Carda, J., & Martínez, J. (2008). DEVELOPMENT OF GLASS-CERAMIC GLAZES WITH ANTI-SLIP PROPERTIES FOR PORCELAIN TILES. CASTELLÓN, ESPAÑA: Qualicer.
- [7] Council, E. (2011). Construction Product Regulation (CPR) No. 305/2011. Official Journal of the European Union.
- [8] Engels, I. M., & Tari, D. G. (2008). The slip std European collective research project: development of slip resistant standard surfaces. CASTELLÓN, ESPAÑA: Qualicer.
- [9] Sheikhattar, M., Attar, H., Sharafi, S., & Carty, W. M. (2016). Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes. Materials Characterization(18), 570-574.
- [10] Hupa, L., Bergman, R., Fröberg, L., Vane-Tempest, S., Hupa, M., Kronberg, T., Sjöberg, A.-M. (2005). Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces. Surface Science, 1(584), 113-118.
- [11] Parra, B. S., Freitas, M. R., Melchiades, F. G., & Boschi, A. O. (2008). ALTERNATIVES TO INCREASE THE SPREADABILITY OF GLAZES AND REDUCE THE SURFACE ROUGHNESS OF CERAMIC TILES. CASTELLÓN, ESPAÑA: Qualicer.
- [12] Cabedo, J., Carmena, S., Mateu, M., Gil, C., Belda, A., & Sanz, V. (2014). ANTI-SLIP CERAMIC TILES OBTAINED BY INKJET PRINTING. THE PROBLEM OF CHEMICAL RESISTANCE. Castellón, España: Qualicer.
- [13] Watanabe, O., Hibino, T., & Sakakibara, M. (2012). DEVELOPMENT OF AN INK-JET PRINTING SYSTEM FOR CERAMIC TILE. Qualicer. CASTELLÓN, ESPAÑA.
- [14] International Organization for Standardization. (2016). Ceramic tiles- Part 14: Determination of resistance to stains. ISO Standard No. 10545-14:2016.
- [15] British Standard. (2002). Pendulum test. BS Standard no. 7976: Parts 1–32
- [16] Barrachina, E., Roures, I. C., Fraga, D., Núñez, J. A. M., Kozhukharov, S., & Carda, J. (2017). Elaboration of advanced glass-ceramic glaze for anti-slip porcelain stoneware. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 52, 865–872.