

DESARROLLO DE ESMALTES MATES PARA PAVIMENTO CERÁMICO DE PERCEPCIÓN CROMÁTICA MEJORADA MEDIANTE LA CRISTALIZACIÓN ADAPTADA

Suleyman Onder Varisli^{(1)*}, Fahriye Altindal⁽¹⁾, Sumeyra Guven⁽¹⁾, Umit Engin Anil⁽¹⁾, Bunyamin Ozturk⁽¹⁾, Selcuk Bulut Yazan⁽¹⁾, Senol Yilmaz⁽²⁾

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

⁽²⁾Sakarya University, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería, 54050, Sakarya, Turquía

RESUMEN

El objetivo de este estudio es investigar la correlación entre el rendimiento del color digital y las fases cristalinas formadas en el esmalte mate desarrollado para baldosas de gres porcelánico. Además de una composición de esmalte estándar, se diseñaron y analizaron siete composiciones de esmalte diferentes. La percepción cromática se evaluó a partir del espectrofotómetro y del perfilador i1. El volumen de la gama de colores se calculó mediante diagramas de cromaticidad CIE 2D de los perfiles ICC. Se observó que el volumen de la gama de colores aumentaba con la formación de la fase cristalina de circón, mientras que la formación de la fase de dióxido disminuía el volumen de la gama de colores y, por tanto, la percepción cromática. El aumento de la fase anortoclasa con la adición de óxido de zinc redujo la luminosidad de todos los colores y dio lugar a el color negro más oscuro.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos se eligen a menudo por sus ventajas físicas y químicas además de su atractivo estético, lo que los convierte en una opción muy solicitada [1]. Los factores económicos, medioambientales y estéticos desempeñan un papel crucial en la evolución de las técnicas de decoración cerámicas, lo que ha dado lugar últimamente a importantes cambios. A la vista de los rápidos avances tecnológicos, es imperativo adaptar los procesos en busca de la perfección, manteniendo al mismo tiempo los estándares de calidad del producto. En la actualidad, la industria de la decoración cerámica aprovecha los métodos de impresión digital de última generación en la transferencia de patrones decorativos [2-3]. Una característica notable de estos sistemas de impresión digital es la composición de la tinta, que consiste en pigmentos y soluciones disolventes procesados a escala nanométrica. Las tintas utilizadas en la decoración inkjet son, en su mayoría, suspensiones pigmentadas compuestas por óxidos metálicos inorgánicos complejos [4]. La utilización de tintas pigmentadas es la solución más eficaz para mejorar la vivacidad y reproducibilidad cromática en las superficies cerámicas. La rápida proliferación de la tecnología inkjet puede atribuirse a sus métodos de decoración sin contacto, que permiten imprimir superficies texturizadas e imágenes de alta resolución, al tiempo que mejoran la eficacia de la gestión de proyectos y reducen los costes. Con este método de producción, es más fácil y rápido cambiar de producto que con otros métodos de decoración: se pueden obtener todos los colores a partir únicamente de tintas CMYK, se producen menos residuos de tinta y, además, la posibilidad de utilizar una menor variedad de tintas es preferible por las ventajas que aporta. En consecuencia, las impresoras digitales han llevado la impresión por chorro de tinta a la vanguardia de la tecnología de decoración cerámica [4-10].

Para perfilar un esmalte para una baldosa cerámica a partir de CMYK, primero se imprime en la superficie del producto un blanco de prueba diseñado y dispuesto en el espacio de coordenadas CMYK. Este blanco se utiliza para crear un perfil ICC, y el blanco impreso en la superficie de la baldosa se mide en el espacio de color CIELAB y se ajusta digitalmente a los colores especificados. Mediante la medición de estos gráficos, es posible determinar la gama de colores de un esmalte para baldosas cerámicas, o podemos utilizar un software para determinar el volumen de la gama de colores utilizando un perfil ICC [11-12]. El contratipado de la gama de colores desempeña un papel integral e importante al prevenir los tintes no deseados causados por variaciones en el proceso de producción de baldosas [13]. Por este motivo, se está trabajando en mejorar los algoritmos de contratipado de la gama de colores. Aunque pueda parecer que cuanto más amplia sea la gama de colores, más colores pueden imprimirse, las gamas del mismo tamaño no siempre son iguales. Un dispositivo puede destacar en los rojos, mientras que otro puede rendir mejor en los azules. De modo que, a veces, una gama de colores del mismo tamaño puede dar lugar a resultados muy diferentes [14]. Tradicionalmente, la forma de visualizar la gama de colores de un dispositivo es esbozarla en un diagrama de cromaticidad xy en 2D [15]. Sin embargo, la tendencia más reciente en la bibliografía muestra que el mapeado de la gama de colores dependiente de la imagen ofrece los mejores resultados [16]. Sin embargo, para conseguir unos resultados de impresión aceptables, es necesario ajustar previamente los sistemas utilizados y procesar la imagen antes de imprimirla, lo que exige calibrar cada componente. También es crucial crear un perfil para limitar adecuadamente la utilización de la tinta [15]. Una utilización de tinta excesiva puede provocar diversos problemas, como la difuminación de puntos y tiempos de secado más largos, así como costes más elevados [17].

A pesar de las numerosas investigaciones recientes sobre las tintas digitales, se dispone de poca información sobre las adaptaciones de esmalte necesarias para la impresión digital [18]. En este estudio, se investigó el efecto de las materias primas de ocho composiciones para conocer su influencia sobre el volumen de la gama de colores y la calidad de la impresión digital.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para producir el esmalte mate, se utilizaron caolín de calidad industrial (Kaolin, Bulgaria), wollastonita, dolomita, feldespató potásico, nefelina y feldespató sódico (Straton, Turquía), una fritada mate comercial (que contiene óxido de zinc y óxido de bario). Las materias primas contenidas en las recetas de esmalte se presentan en la Tabla 1. Se consideró como estándar (STD) una composición de esmalte mate para pavimento cerámico que contenía un 35% de fritada mate, y se crearon nuevas composiciones cambiando las proporciones de las materias primas en el esmalte. Las composiciones del esmalte y la fórmula Seger de la fritada mate utilizada en la receta se indican en las Tablas II y III. Se mezclaron ocho composiciones diferentes de esmalte mate, dispuestas en una jarra de porcelana con bolas de alúmina. El peso total de las composiciones preparadas fue de 300 gramos. Las composiciones se molieron en húmedo durante 30 minutos. Las suspensiones de esmalte mate se molieron hasta conseguir un residuo en tamiz de 45µm entre 1-1,5% para asegurar una buena sinterización. La densidad de las suspensiones se ajustó a 1650 g/cm³ y se aplicó, por pulverización a pistola, 160g de esmalte a piezas de pavimento cerámico de 45x45 cm. Las muestras cerámicas se secaron a 200 °C durante 10 minutos en un secador de laboratorio.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ZnO	BaO	PPC
Caolín	52,4	32,6	0,15	0,22	0,00	1,09	0,22	0,19	0,00	0,00	13,2
Arcilla	51,8	26,6	0,27	0,00	0,00	1,49	0,15	1,17	0,00	0,00	18,4
Feldespató sódico	70,3	17,5	0,88	0,00	0,00	0,00	10,9	0,00	0,00	0,00	0,41
Wollastonita	46,3	0,10	51,9	1,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58
Dolomita	0,19	0,11	37,9	15,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	46,5
Feldespató potásico	67,5	17,2	0,40	0,00	0,00	12,3	2,40	0,00	0,00	0,00	0,20
Nefelina	60,8	22,4	0,30	0,00	0,00	4,90	11,5	0,00	0,00	0,00	0,10
Silicato de circón	30,7	3,00	0,00	0,00	62,6	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	3,46
Óxido de zinc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	99,7	0,00	0,30
Carbonato bórico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	76,9	22,8

Tabla 1. Contenido en óxidos (% en peso) de las materias primas

Óxido ácido	Estabilizador	Óxidos básicos				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZnO	BaO
1,80	0,43	0,11	0,04	0,39	0,36	0,10

Tabla II. Moles de óxidos de la frita mate, según Seger

	STD	NA	AN	PA	AP	ZR	ZN	BC
Frita mate	35	35	35	35	35	30	30	30
Wollastonita	10	10	10	10	10	10	10	10
Dolomita	10	10	10	10	10	10	10	10
Feldespato sódico	10	0	20	0	20	10	10	10
Feldespato potásico	10	10	10	20	0	10	10	10
Nefelina	10	20	0	10	10	10	10	10
Caolín	10	10	10	10	10	10	10	10
Arcilla	5	5	5	5	5	5	5	5
Silicato de circón	0	0	0	0	0	5	0	0
Óxido de zinc	0	0	0	0	0	0	5	0
Carbonato bórico	0	0	0	0	0	0	0	5

Tabla III. Composiciones de los esmaltes (% en peso)

La escala de la gama de colores se imprimió en las baldosas de muestra mediante un plotter (Kerajet). Tras el secado, las muestras se cocieron en un horno industrial de cocción rápida a 1190 °C durante 45 minutos. El esmalte en polvo se utilizó para conformar pastillas cilíndricas mediante una prensa de tipo laboratorio con un tamaño de molde de 4 cm de diámetro y 0,6 cm de grosor, y se cocieron con el mismo régimen de cocción para realizar los análisis de DRX. Se determinaron los valores cromáticos de las escalas de la gama de colores en la superficie de la pieza con perfiles i1 y se transfirieron los datos al ordenador.

Los valores colorimétricos: luminosidad (L*), rojez (a*) y amarillez (b*) basados en la norma CIELAB fueron determinados con un espectrofotómetro (Konica Minolta, CM 600d). La diferencia de color (ΔE) puede calcularse mediante la siguiente ecuación [19].

$$\Delta E = [(\Delta L^2) + (\Delta a^2) + (\Delta b^2)]^{1/2}$$

Los volúmenes de la gama de colores, que son valores sin unidades, se determinaron utilizando el programa Colour Think Pro 3.0.3 en el análisis de los datos resultantes. A partir de los datos obtenidos de las escalas de la gama de colores, se elaboraron perfiles con el programa Photoshop y se creó una vista previa de las impresiones usando estos perfiles. Se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX) con radiación CuK α , rango de barrido (2θ) de 10°-70° (D8 Eco, Bruker), sobre los polvos en forma de pellet.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis por DRX realizado en las muestras de esmalte mate de la Figura 1 muestra las estructuras cristalinas de las muestras mates de gres porcelánico. La fase circón aparece en ZR y los demás esmaltes no contienen esta fase. La menor cantidad de albíta se encuentra en BC, y la mayor fase de albíta en AP. El pico de fase cristobalita alcanza mayor altura en PA. Mientras que el pico de la fase ortoclasa es más alto en BC, no se halla en AP, ZR y ZN. El pico de cuarzo, que es más alto en AN, resulta más bajo en AP, ZN y BC. El pico de la fase anortoclasa es más bajo en BC y más alto en ZN. La fase akermanita es más baja en ZR y más alta en BC. El pico de la fase diópsido es más bajo en ZR y más alto en AN.

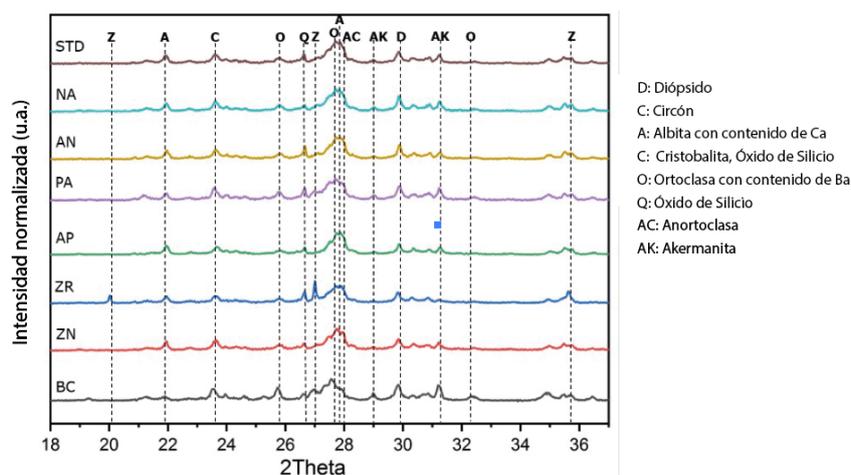


Figura 1. Difractogramas de DRX de las muestras investigadas de gres porcelánico mate

Se midieron los valores cromáticos L^* a^* b^* de los colores CMYK impresos en cada pieza, según indica la Figura 2. Cuando se examina el color azul, la composición ZR tiene los valores b^* y a^* más altos. La composición AP tiene los valores b^* y a^* más bajos para el color azul. Cuando se observa el color magenta, en general, todas las composiciones se aproximan entre sí. Cuando se examina el valor a^* para el color magenta, la composición ZR tiene el valor a^* más alto y la composición AP tiene el valor a^* más bajo. Se observa que la composición AP es más azulada que las demás composiciones en el color magenta. Cuando se examina el valor b^* del color amarillo, la composición ZR tiene el valor b^* más alto, mientras que la composición NA tiene el valor b^* más bajo. Al examinar los valores L^* para el color negro, se ve que la composición ZN tiene la percepción de color más oscura y el valor a^* más alto. La composición AP, cuyos valores a^* y b^* son los más próximos a cero, tiene el valor L^* más bajo.

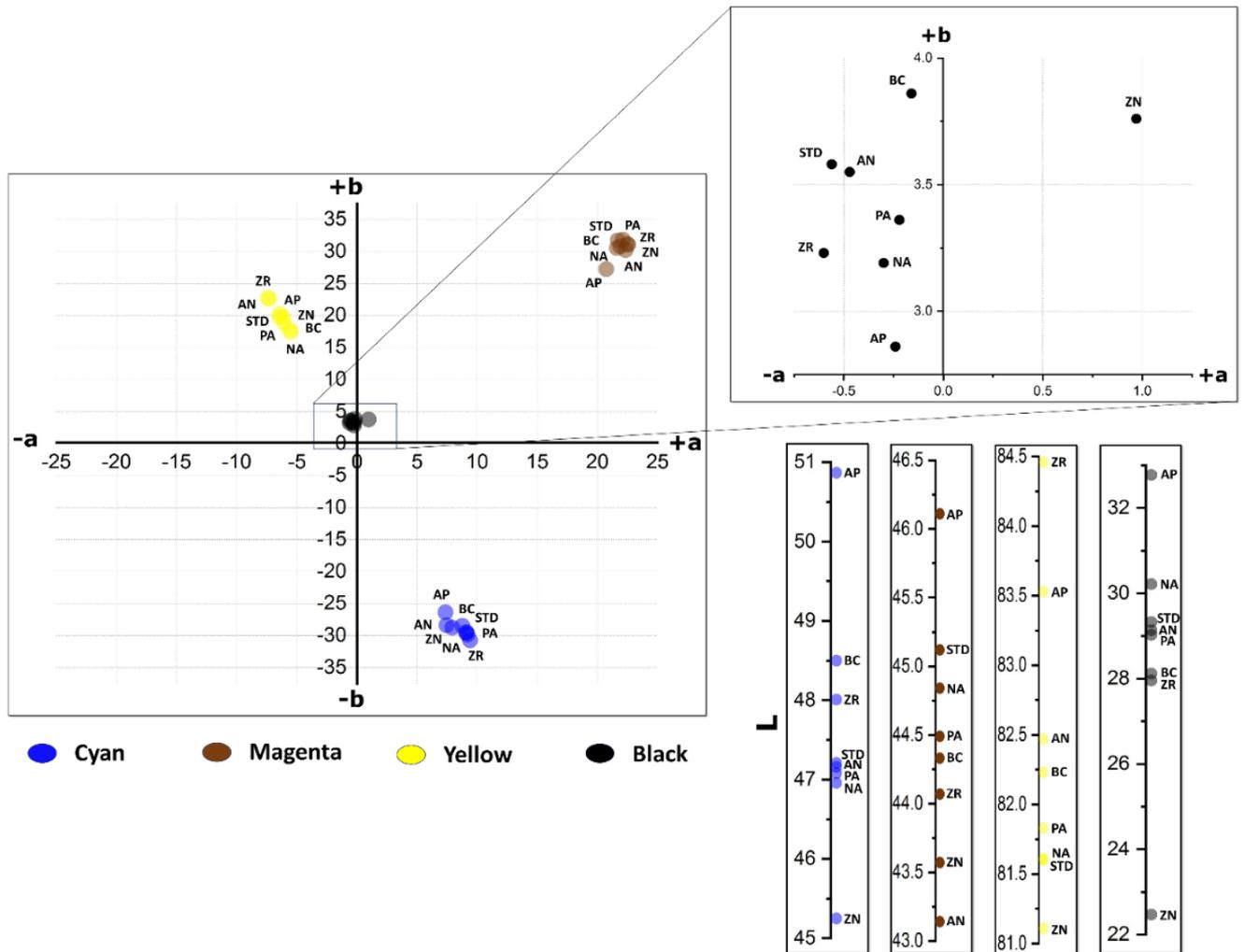


Figura 2. Valores cromáticos de las composiciones de superficie mate de gres porcelánico

En la Figura 3, se muestran los datos del volumen de la gama de colores obtenidos de la superficie de las piezas. El volumen de la gama de colores ZR es 12123, mientras que NA tiene el volumen más bajo, a 8022. ZR presenta el mayor volumen de gama de colores de todas las muestras y es un 24,4% mayor que el de la STD. BC y ZN presentan volúmenes de gama de colores ligeramente inferiores en comparación con el de la STD. Con el uso de albita en lugar de nefelina en AN, el volumen de la gama de colores aumentó un 21,7%. Cuando se utiliza albita en lugar de feldespatos potásico en AP, el volumen de la gama de colores disminuye un 11%.

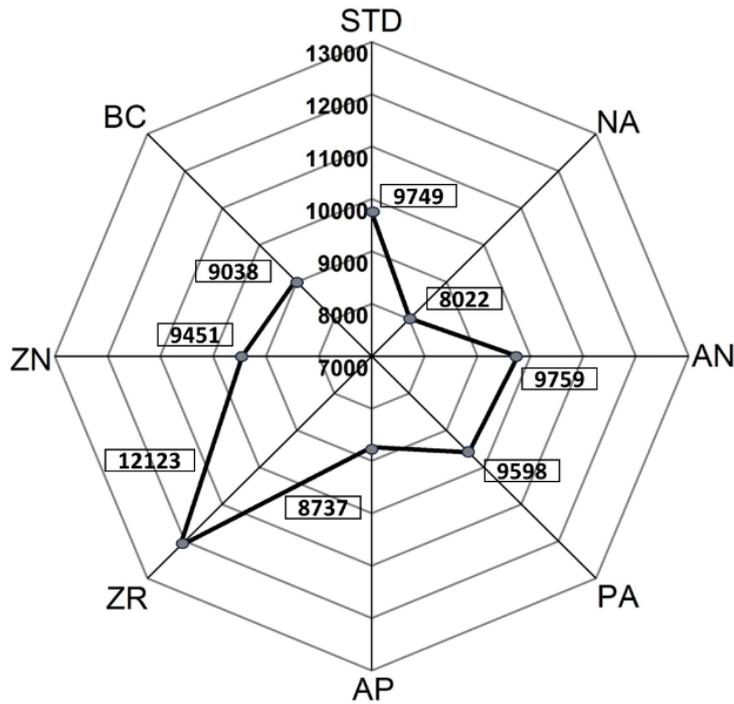


Figura 3. Valores de la gama de colores de las composiciones de superficie mate de gres porcelánico

En la Figura 4, se muestran los gráficos de los volúmenes de la gama de colores comparados con el de la STD. Todos los gráficos de volumen de la gama de colores muestran un patrón similar. ZR muestra una expansión de las zonas amarilla y azul en comparación con el de la STD. ZN presenta un valor de luminosidad inferior. PA muestra una mayor expansión en la zona verde. No hay crecimiento en las distintas zonas de AN.

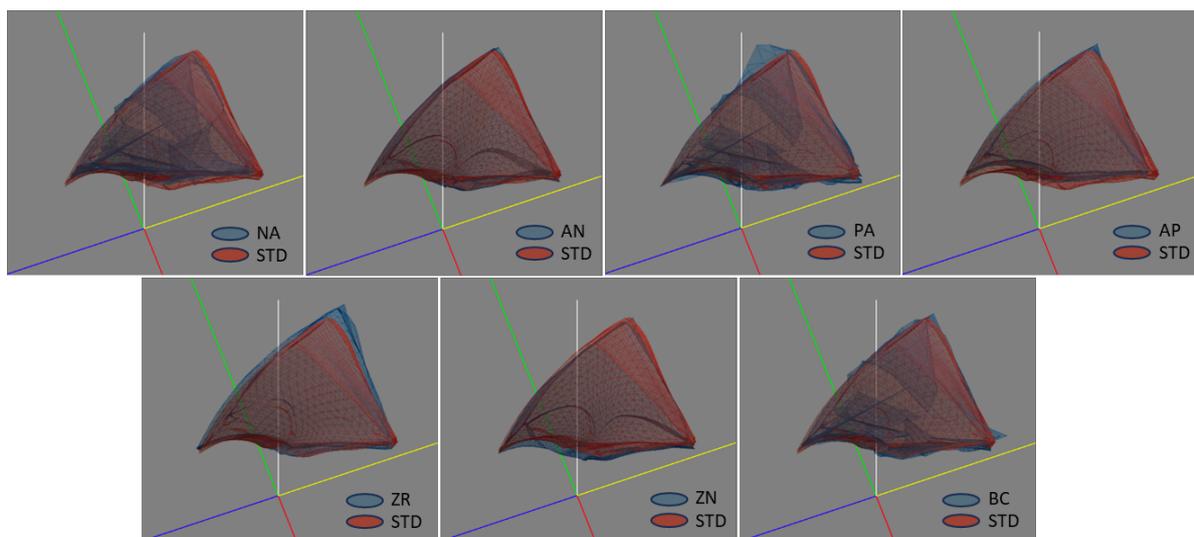


Figura 4. Valores de la gama de colores de las composiciones de superficie mate de gres porcelánico

La Figura 5 muestra la misma imagen convertida con perfiles ICC realizados con el perfilador i1 para todas las composiciones. El aspecto de la imagen en ZR es más profundo, claro y nítido. La saturación de color en la receta AN es más débil que en las otras composiciones.

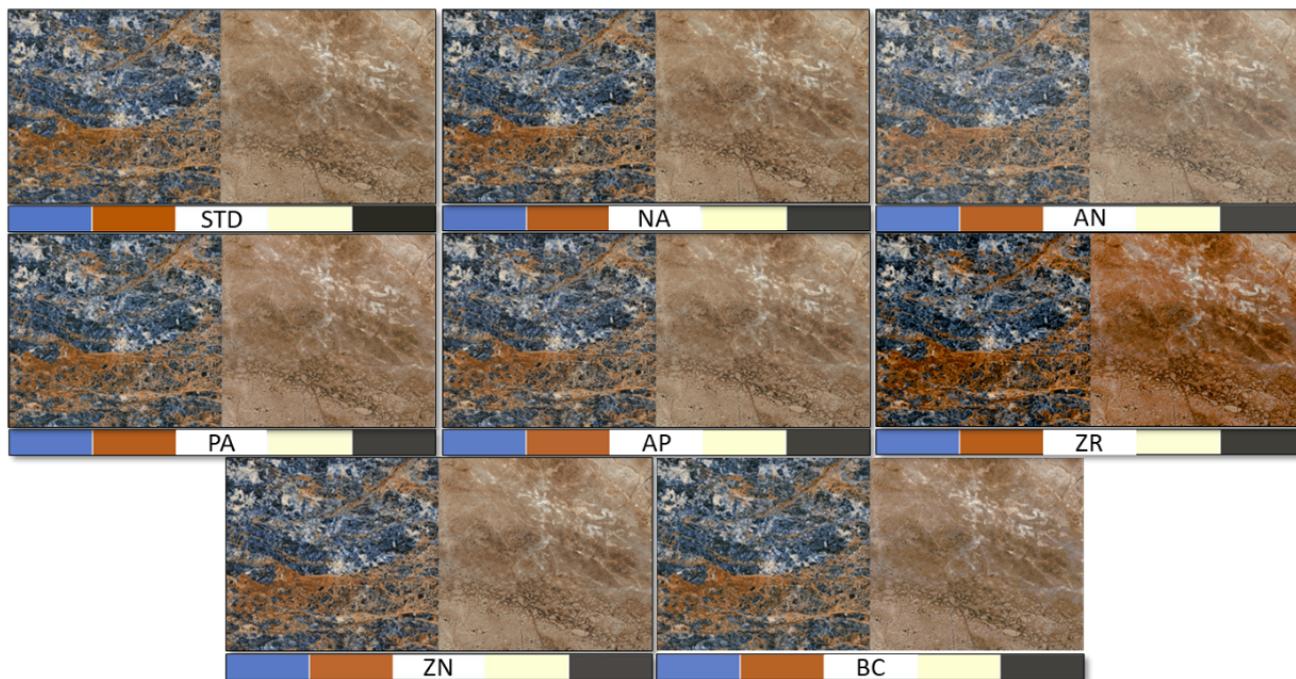


Figura 5. Diseños obtenidos a partir de los archivos de perfiles

4. CONCLUSIÓN

Se observó que los cambios de materia prima en las recetas de esmalte afectaban a los valores cromáticos en la superficie de impresión. En este trabajo, se vio que el volumen de la gama de colores de la receta estándar (STD) aumentaba o disminuía en función de los cambios de materia prima.

- La fase circón incrementa la saturación de los colores cian, amarillo y magenta y amplía el volumen de la gama de colores.
- Con la adición de carbonato de bario, aumentaron las fases ortoclasa y akermanita y se redujo la fase albita.
- Debido al aumento de la fase albita, disminuyó el valor a^* de los colores cian y magenta y aumentó el valor L^* .
- El incremento de la fase anortoclasa tras la adición de óxido de cinc redujo la luminosidad de todos los colores y dio lugar al color negro más oscuro.
- Al utilizar albita en lugar de nefelina, se produce un aumento de la fase diópsido, lo que reduce el volumen de la gama de colores.

Gracias a las mejoras introducidas en las recetas de esmalte mate para pavimento cerámico, se ha aprendido que pueden fabricarse esmaltes con una mejor percepción cromática.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Altay, B. (2010, abril). Determining of Substrate Materials Effects on Colour Gamut Used in Digital Printing System.
- [2] Michele Dondi, M. B. (2014). Ink Technology for Digital Decoration of Ceramic Tiles: An Overview. *Qualicer*.
- [3] Varios autores, (2011). Digital decoration of ceramic tiles: how to optimize the ceramic production. *ACIMAC*, 85.
- [4] Küçükoğlu, E. (2014). Characterization of Nano Pigments Used in Inkjet Inks and Production by Grinding. *Anadolu University Graduate School of Sciences Advanced Technologies Program*.
- [5] Verucchi D., C. M. (2011). Pigmented ceramic inks. *World Ceram. Rev*, 91.
- [6] Cavalcante P.M.T., D. M. (2009). Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes Pigm.*, 226-232.
- [7] Montorsi M., M. C. (2016). Improvement of colour quality and reduction of defects in the ink-jet printing technology for ceramic tiles production: A design of experiments. *Ceramics International*, 1459-1469.
- [8] Berto A. M. (2007). Ceramic tiles: Above and beyond traditional applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 1607-1613.
- [9] Mandragora, E. L. (2005). Glaze and Decoration Application Techniques. *Sacmi Applied Ceramic Technology* (s. 175-207). Boloña; Italia.
- [10] Kafadar A. (2012). *Seramik kaplama sanayinde desen teknolojileri ve uygulamaları*. İZMİR: Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [11] Chang, J. Z. (2002). Modeling a CMYK Printer as an RGB Printer. *Proceedings of SPIE*, 150-161.
- [12] Hrehorova, E., Sharma, D. A., & Fleming, D. P. (2006). Colour Reproduction Studies in RGB and CMYK Workflows using Inkjet Printer Drivers and RIP.
- [13] Luo., J. M. (2001). The fundamentals of gamut mapping: A survey. *Journal of Imaging Science and Technology*, 283-290.
- [14] Trochoutsos, C. &. (2018). Developments in Digital Print Standardization.
- [15] Rolleston, R. (1993). Visualization of colorimetric calibration. *En Colour Hard Copy and Graphic Arts II* (s. 299-309).
- [16] Farup, I. &. (2002). Interactive colour gamut mapping.
- [17] Solana, D. V. (2014). Inkjet Printing Technology for Ceramic Tile Decoration. *Qualicer*.
- [18] Leidy Johana Jaramillo Nieves, A. V. (2020). Digital decoration for ceramic tiles: The effect of glazes particle size distribution on the inkjet decoration. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, s. 44-48.
- [19] G.M.Revel, M.Martarelli, A.Bengochea, A.Gozalbo, M.J.Orts, A.Gaki, M.Gregou, M.Taxiarchou, A.Bianchin, M.Emiliani, Cement & Concrete Composites, 128-135, (2013) 36.