

ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA SUPERFICIAL DE PAVIMENTOS CERÁMICOS CON PROPIEDADES ANTIDESLIZANTES

**⁽¹⁾ O. Ruiz, ⁽¹⁾ F. Sanmiguel, ⁽²⁾ C. Gargori, ⁽²⁾ G. Monrós,
⁽³⁾ Ruth Lahoz, ⁽³⁾ Isabel de Francisco**

⁽¹⁾ TORRECID S.A. Alcora (España).

⁽²⁾ Departamento de Química Inorgánica y Orgánica.
Universidad Jaime I, Castellón (España).

⁽³⁾ Laboratorio de procesamiento de materiales por láser.
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón – CSIC. Zaragoza (España).

1. INTRODUCCIÓN

El empleo de pavimentos cerámicos en lugares de uso público, ambientes exteriores y sometidos a humedad o líquidos es cada vez mayor, lo que ha generado que las exigencias por parte del mercado sean cada vez más restrictivas. En este sentido han surgido también normativas que reglamentan las condiciones mínimas exigibles a un pavimento en función del destino final. A nivel nacional, el actual Código Técnico de Edificación utiliza, en el Documento Básico SU (Seguridad de Utilización) - Sección SU 1 (Seguridad frente al riesgo de caídas), el valor de resistencia al deslizamiento (Rd) para realizar una clasificación de los suelos y su localización. Así, si el valor de Rd es menor o igual a 15 se considera Clase 0. Suelos con valores de Rd comprendidos entre 15 y 35 se tipifican como Clase 1. Valores comprendidos entre 35 y 45 Clase 2 y valores superiores a 45 Clase 3.

Teniendo en cuenta la localización del suelo, el Código Técnico de Edificación determina una Clase de suelo mínima aceptable de la siguiente manera:

Zonas interiores secas

- Superficies con pendiente menor que el 6% Clase 1
- Superficies con pendiente igual o superior que el 6% y escaleras Clase 2

Zonas interiores húmedas tales como baños, cocinas, aseos, piscinas cubiertas, etc.

- Superficies con pendiente menor que el 6% Clase 2
- Superficies con pendiente igual o mayor que el 6% y escaleras Clase 3

Zonas interiores donde, además de agua, pueda haber otro tipo de agentes (grasas, lubricantes, etc), tales como cocinas industriales, mataderos, aparcamientos, zonas de uso industrial, etc. Clase 3

Zonas exteriores. Piscinas Clase 3

Además de los aspectos técnicos y de normativa comentados anteriormente, es importante tener en cuenta que las propiedades antideslizantes deben ir acompañadas de unas características estéticas adecuadas para que el producto final sea aceptable por el mercado de pavimentos cerámicos.

2. OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo ha consistido en evaluar la microestructura de la superficie de diferentes pavimentos cerámicos antideslizantes obtenidos por distintas vías: partículas refractarias, tratamientos superficiales con Ácido Fluorhídrico, aditivo cerámico específico para obtener superficies antideslizantes y tratamientos superficiales con láser.

Junto con la microestructura de la superficie también se ha estudiado cómo afecta cada aplicación superficial al carácter estético de la pieza evaluando aspectos tales como la transparencia de la aplicación superficial, suavidad al tacto y resistencia al manchado.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y equipos.

El material base, sobre el que se han realizado las distintas aplicaciones y tratamientos superficiales, ha sido un esmalte mate estándar para porcelánico.

Sobre dicho soporte se han aplicado superficialmente diferentes materiales:

- Partículas refractarias: se han estudiado dos casos, uno con partículas de granilla y otro de Corindón. En ambos casos la aplicación se ha realizado previamente a la cocción del soporte cerámico.
- Aditivo cerámico, también sobre el soporte esmaltado y antes de ser cocido.
- Disoluciones de Ácido Fluorhídrico de diferente concentración sobre un soporte esmaltado ya cocido.

También se han desarrollado superficies mediante tratamiento con láser. Concretamente se han empleado dos tipos de láseres. Por un lado un láser Verde de estado sólido Nd:YVO₄ de TruMark modelo 6230. Por otro lado un láser menos potente que el primero, denominado PowerLine, también de estado sólido Nd:YVO₄ de Rofin-Sina modelo E20.

Las superficies obtenidas se han caracterizado con las siguientes técnicas:

- Capacidad antideslizante.

La capacidad antideslizante se ha medido mediante dos tipos de ensayo, el valor de resistencia al deslizamiento, también denominado Rd, y el coeficiente estático de fricción o COF.

Siguiendo las recomendaciones del Código Técnico de Edificación, las medidas de resistencia al deslizamiento (Rd) se han determinado según el ensayo del péndulo tal y como se describe en la norma ENV-12633:2003.

En cuanto a las medidas del coeficiente estático de fricción o COF, se han realizado en base a la norma ASTM C1028-96.

- Rugosidad.

Con el fin de medir el grado de rugosidad de la superficie se utilizó el método convencional del palpador con un rugosímetro SM-3 de Kosaka Laboratory Ltd.

- Microscopía Óptica Confocal.

El equipo empleado es un Microscopio Confocal marca Sensofar modelo PLμ 2300 que combina la técnica confocal y la interferométrica y que se ha utilizado en este trabajo para estudiar la topografía de la superficie. Como fuente de iluminación dispone de un LED que emite a una longitud de onda de 460nm. El equipo posee una alta resolución lateral que va desde 0.935 μm para el objetivo de menos aumentos (10X) hasta 0.311 μm para el de mayor (100X). Esta alta resolución lateral permite evaluar la rugosidad de la superficie no sólo en 3D a través de su topografía sino también en 2D.

- Resistencia a las manchas y evaluación visual.

La resistencia a las manchas se ha evaluado según la norma ISO-10545-14.

En cuanto a la evaluación visual, se ha tenido en cuenta la influencia que la aplicación superficial tiene sobre una pieza con diseño y utilizando como patrón la pieza con el mismo diseño pero sin aplicación superficial.

- Difracción de Rayos X.

- Microscopía electrónica de Barrido y Análisis por Dispersión de Energías de rayos X acoplado.

3.2. Sistemas antideslizantes basados en partículas refractarias.

3.2.1. Experimental.

El empleo de granillas, bien solas o bien mezcladas con otras partículas refractarias (Corindón, Circón, etc.), ha sido la vía habitual para obtener pavimentos con capacidad antideslizante. Por ello, en una primera aproximación, se han estudiado dos aplicaciones, una de Corindón y otra de granilla. El procedimiento ha consistido en aplicar con pistola las suspensiones de granilla y de Corindón sobre soportes de porcelánico, esmaltados con un esmalte mate estándar. Posteriormente se han cocido por un ciclo estándar de porcelánico a una temperatura máxima de 1.200°C.

3.2.2. Resultados.

La evaluación del carácter antideslizante, se ha realizado tanto en el esmalte base mate como en las dos aplicaciones. En la siguiente tabla se muestran los valores de Rd y COF obtenidos:

	ESMALTE BASE	GRANILLA	CORINDÓN
Rd	25	50	60
COF	0.39	0.94	1.20

Tabla 1. Valores de Rd y COF.

Teniendo en cuenta los valores de Rd obtenidos y según el Código Técnico de Edificación, el esmalte mate estándar se corresponde con un suelo Clase 1 y tanto

la aplicación de granilla como la de Corindón son Clase 3. Igualmente los valores de COF también aumentan considerablemente respecto de la superficie mate estándar.

En cuanto a los valores de rugosidad, el esmalte mate tiene un valor de R_a de $4.5\mu\text{m}$ mientras que la superficie que contiene Granilla y la de Corindón muestran valores de $13\mu\text{m}$ y $30\mu\text{m}$ respectivamente, lo que indica que la deposición de este tipo de partículas eleva considerablemente la rugosidad de la superficie, aspecto que también se aprecia con el simple tacto de la superficie.

Los dos tipos de superficies y el esmalte mate estándar se caracterizaron por Microscopía Óptica Confocal. En la figura 1, 2 y 3 se muestran las imágenes obtenidas. Como se puede apreciar, el esmalte mate estándar presenta una topografía bastante lisa, lo que concuerda con los valores bajos de R_a . En el caso de la superficie con granilla, la imagen muestra la presencia de importantes elevaciones en forma de meseta con alturas en torno a $3.5\mu\text{m}$ lo que explicaría el elevado valor de R_a , R_d y COF. En cuanto al Corindón, también aparecen elevaciones que se encuentran dispuestas en forma de crestas más pronunciadas. Esta disposición en sierra explicaría el valor aún más elevado de R_a , así como de R_d y COF.

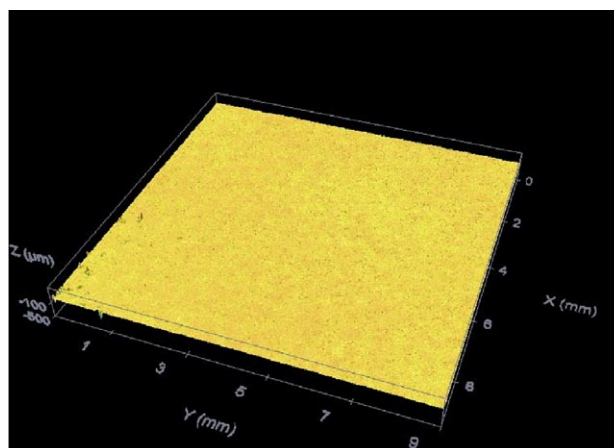


Figura 1. Microscopía Óptica Confocal del esmalte base mate.

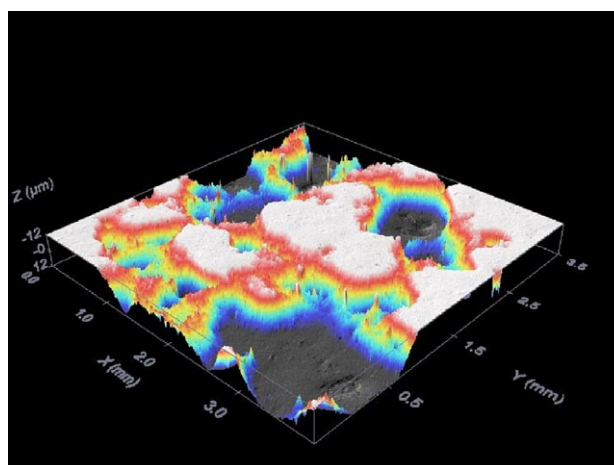


Figura 2. Microscopía Óptica Confocal de la superficie con granilla.

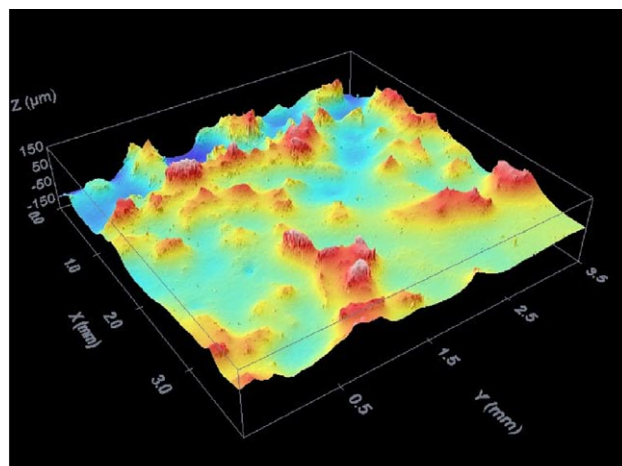
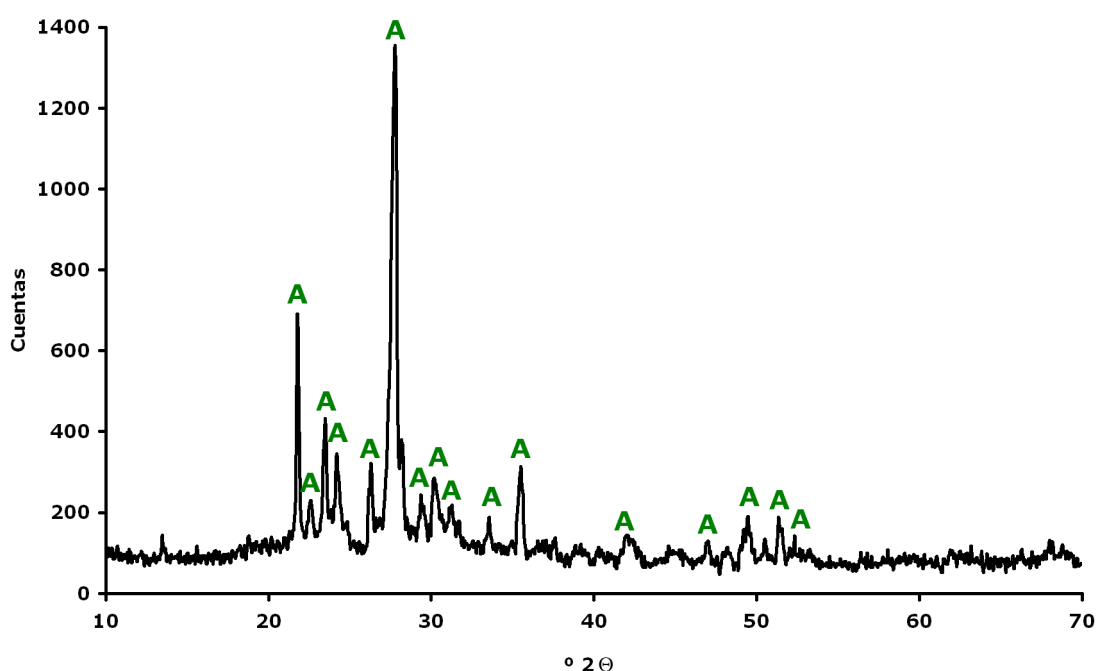


Figura 3. Microscopía Óptica Confocal de la superficie con Corindón.

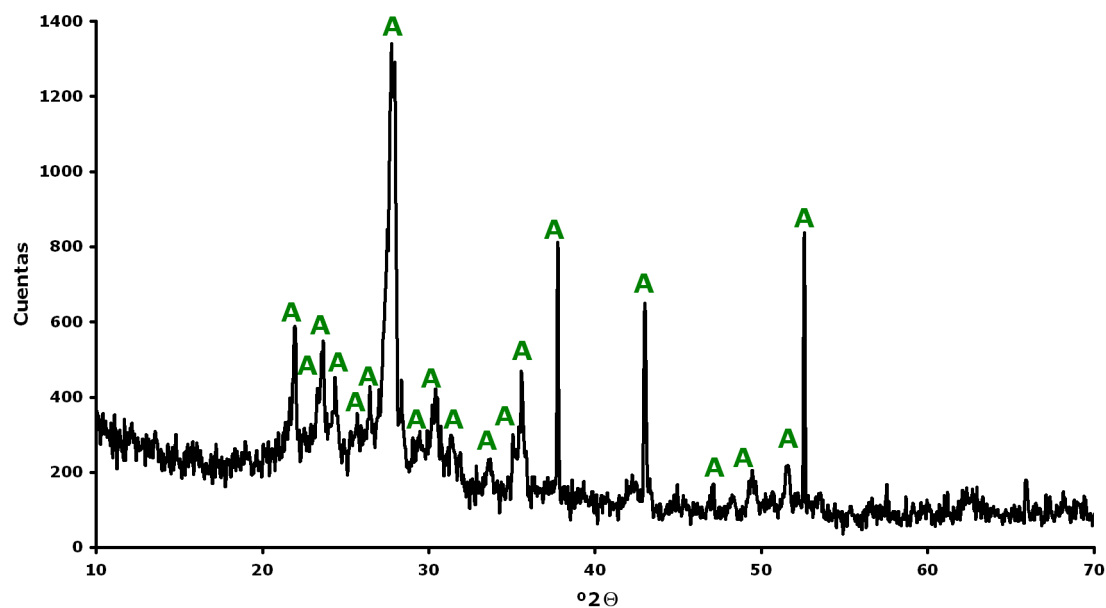
En cuanto al análisis cristalográfico por Difracción de Rayos X, en la superficie que contiene la aplicación de granilla se detectan picos de Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) procedentes del esmalte base. En cuanto a la superficie que se ha aplicado únicamente Corindón, la difracción detecta nuevamente fase Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y Corindón (Al_2O_3).

El estudio por MEB muestra que la aplicación de granilla presenta partículas de granilla parcialmente integradas en el esmalte y de tamaño variable que oscila entre los 200 micrómetros y los 600 micrómetros. En la superficie con Corindón, la Microscopía Electrónica pone de manifiesto la presencia de partículas también parcialmente integradas en el esmalte y con una morfología en forma de puntas que sobresalen de la superficie.



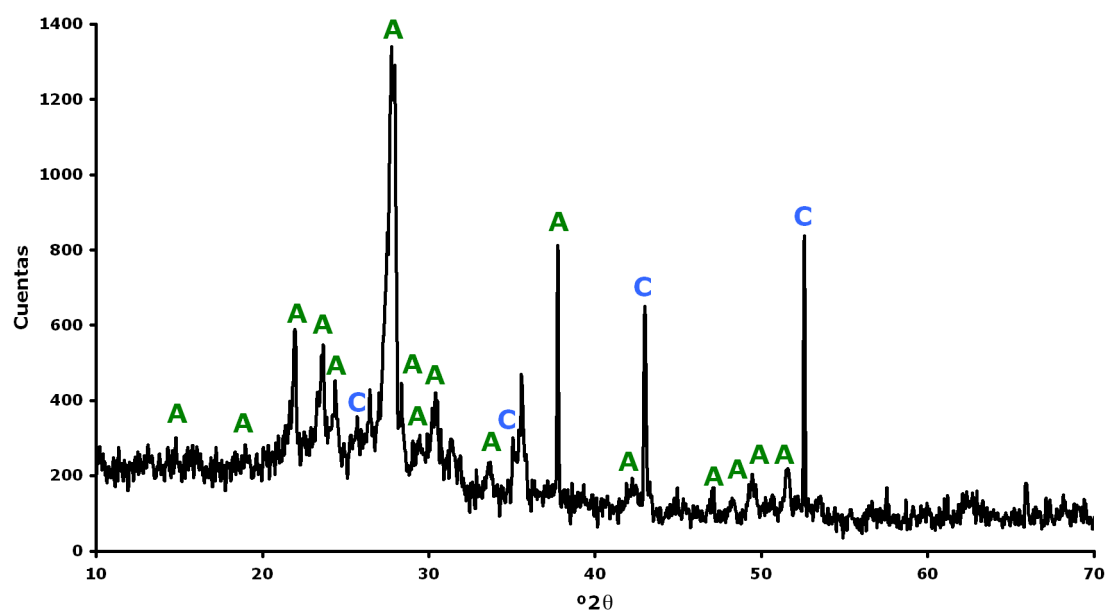
A: Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)

Figura 4. Difracción de rayos X del vidriado base mate.



A: Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)

Figura 5. Difracción de rayos X del vidriado con aplicación de Granilla.



C: Corindón (Al_2O_3). A: Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)

Figura 6. Difracción de rayos X del vidriado con aplicación de Corindón.

En base a este primer estudio, se pueden extraer unas primeras conclusiones:

- La aplicación de materiales refractarios, tales como granillas o Corindón, permite obtener suelos con características antideslizantes, pasando de Clase 1 en el esmalte mate estándar a Clase 3. Sin embargo, el limitado grado de integración, así como su topografía de elevado relieve, implican que,

para llegar a valores de R_d superiores a 45, se debe modificar excesivamente la superficie generando una elevada rugosidad. Además también se ha observado una pérdida de suavidad de la superficie y de las características estéticas de la pieza.

- Desde el punto de vista microestructural, las partículas refractarias aplicadas se integran parcialmente en el esmalte, dando lugar a elevaciones con alturas de unos 3.5micrómetros en forma de meseta o cresta.

3.3. Sistemas antideslizantes alternativos.

3.3.1. Experimental.

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior, el empleo de partículas refractarias permite obtener valores de R_d elevados pero a costa de sacrificar la suavidad de la superficie y la estética del pavimento.

Ante esta situación, a lo largo de los últimos años se han introducido en el sector cerámico soluciones alternativas con el objetivo de conseguir superficies agradables al tacto y que mantengan la riqueza estética. En primer lugar se estudió la aplicación de disoluciones de Ácido Fluorhídrico de distinta concentración sobre las piezas de porcelánico esmaltadas con el esmalte mate estándar ya cocidas. Para ello se prepararon 4 disoluciones de HF con concentraciones variables: 48% (denominada HF1), 36% (HF2), 24% (HF3) y 12%(HF4). Una vez aplicada la disolución, se dejó en reposo durante 15 minutos. Pasado ese tiempo se lavó la superficie con abundante agua y se procedió a su caracterización.

El segundo de los casos se basó en el empleo de un aditivo cerámico, aplicación ampliamente utilizada actualmente en el sector cerámico como solución antideslizante. Para ello, sobre el soporte crudo esmaltado con el esmalte mate estándar se aplicó, mediante pistola, el aditivo mencionado. Concretamente se aplicaron dos gramajes distintos, 150g/m² (prueba N1) y 200g/m² (prueba N2). Posteriormente todo el conjunto se coció por un ciclo estándar de porcelánico.

La tercera vía consistió en tratar el esmalte mate estándar cocido con dos tipos de láser y tres condiciones de trabajo distintas. En las tres pruebas, denominadas L1, L2 y L3, sobre el soporte esmaltado y cocido se generaba con el láser un diseño basado en líneas. En la siguiente tabla se indican las condiciones de tratamiento de cada prueba. Como se puede observar, se ha partido de condiciones menos agresivas (pruebas L1 y L2) utilizando un láser menos energético (1064nm) para pasar posteriormente a unas condiciones más energéticas (L3) mediante un láser Verde de 532nm.

En cuanto a las condiciones de aplicación del láser, en los tres casos se ha trabajado al 100% de potencia. Sin embargo se ha variado la frecuencia de disparo siendo de 5KHz en el láser de 1064nm y 25KHz en el de 532nm. También se ha estudiado la velocidad de tratamiento probando dos condiciones con el láser de 1064nm, una más lenta a 10 mm/s y otra 10 veces más rápida y directamente la

condición más rápida en el Verde. Finalmente se ha variado la distancia entre las líneas que se generan con el diseño siendo 0.4mm en las pruebas L1 y L2 y 0.2mm en L3.

	PRUEBA L1	PRUEBA L2	PRUEBA L3
Tipo Láser	P.L. 1064nm	P.L. 1064nm	Verde 532 nm
Frecuencia (KHz)	5	5	25
%Potencia	100	100	100
V (mm/s)	100	10	100
Dist. Líneas (mm)	0.4	0.4	0.2

Tabla 2. Condiciones láser.

3.3.2. Resultados.

Al igual que en el estudio de partículas refractarias, la capacidad antideslizante de los diferentes sistemas se ha evaluado mediante el valor Rd y el COF. En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos.

PRUEBA	Rd	COF
Esmalte base mate	25	0.39
HF1	65	0.87
HF2	59	0.81
HF3	60	0.84
HF4	60	0.82
N1	52	0.71
N2	63	0.85
L1	25	0.36
L2	37	0.56
L3	56	0.76

Tabla 3. Valores de Rd y COF.

Como se puede observar, el tratamiento con HF da lugar a superficies con valores de Rd y COF elevados y por tanto, con elevada capacidad antideslizante (Clase 3 según el Código Técnico de Edificación). Las aplicaciones N1 y N2 desarrollan valores de Rd y COF altos siendo en ambos casos una superficie Clase 3.

En el tratamiento con láser, las condiciones de trabajo son determinantes en el valor de Rd y COF final. Así unas condiciones menos energéticas (L1) no aportan una capacidad antideslizante aceptable obteniéndose valores de Rd y COF bajos, 25 y 0.36 respectivamente. Si se emplea el mismo láser (1064nm) pero se aplican unas condiciones más agresivas se consigue elevar tanto el coeficiente Rd como el COF llegando a valores de 37 y 0.56 respectivamente. Finalmente al utilizar un

láser más potente y por tanto con mayor capacidad de modificación superficial, se llega a valores de $R_d=56$, propios de una superficie Clase 3 y de un COF también elevado (0.76).

En la siguiente tabla se resume los resultados de rugosidad de los diferentes sistemas:

PRUEBA	Ra (μm)
Esmalte base mate	4.5
HF1	4.6
HF2	4.6
HF3	4.5
HF4	4.6
N1 (150g/m ²)	1.3
N2(200g/m ²)	5.7
L1	2.5
L2	4.2
L3	6.8

Tabla 4. Valores de Rugosidad.

Como se puede observar, el tratamiento con ácido no supone una modificación de la rugosidad respecto del esmalte base mate.

En la prueba N1, se disminuye la rugosidad ya que el propio aditivo cerámico se integra nivelando la superficie. Sin embargo, al aumentar el gramaje (N2), se comienza a producir acumulaciones de material que aumentan la rugosidad.

En cuanto a las pruebas con láseres, empleando las condiciones menos energéticas (L1) se reduce la rugosidad debido a que únicamente se ven afectadas las zonas de ligero relieve que presenta el esmalte, alisando con ello la superficie. A medida que se emplean condiciones más energéticas, la capacidad del láser de erosionar la superficie es mayor, llegando a aumentar la Rugosidad (L3).

Una evaluación de la topografía de las diferentes superficies por Microscopía Óptica Confocal evidencia que, tal y como demuestran los valores de Ra, las superficies tratadas con HF no presentan una elevada rugosidad superficial (figura 7).

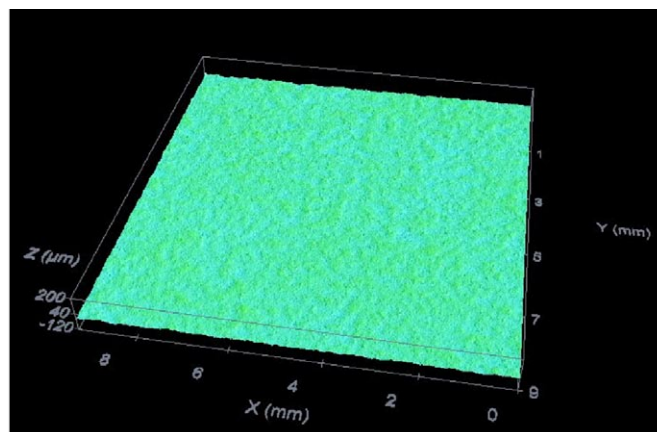


Figura 7. Microscopía Óptica Confocal de la superficie HF1.

En cuanto a las superficies con las aplicaciones N1 y N2, la superficie con un gramaje más bajo (N1) presenta una topografía bastante lisa lo que corrobora que la aplicación está muy integrada en el esmalte base, permitiendo incluso obtener una superficie más nivelada que la inicial. Sin embargo, si se aumenta el gramaje (N2) se comienza a observar una alteración más importante de la superficie con mayores irregularidades y desniveles lo que explicaría los valores de Ra obtenidos.

El tratamiento con láser genera una variación importante de la topografía en función de las condiciones de tratamiento. Así, la prueba L1 (menos energética) da lugar a un microrelieve de puntos separados sin llegar a obtener líneas por lo que la modificación superficial es muy poco acusada. La prueba L2 (con el mismo láser pero en condiciones más agresivas) permite diferenciar perfectamente las líneas generadas en un patrón muy definido y repetitivo. Finalmente la prueba L3 muestra un patrón de relieve muy acusado en forma de cuadrícula. Este diseño, unido a un láser más energético (532nm) permite obtener propiedades antideslizantes más elevadas, así como superficies de mayor rugosidad. Sin embargo una inspección visual de las superficies tratadas por láser permite apreciar que dicho tratamiento modifica la superficie, no sólo en la rugosidad, sino también en las características estéticas de la pieza provocando una mayor opacidad y cambios en el tono.

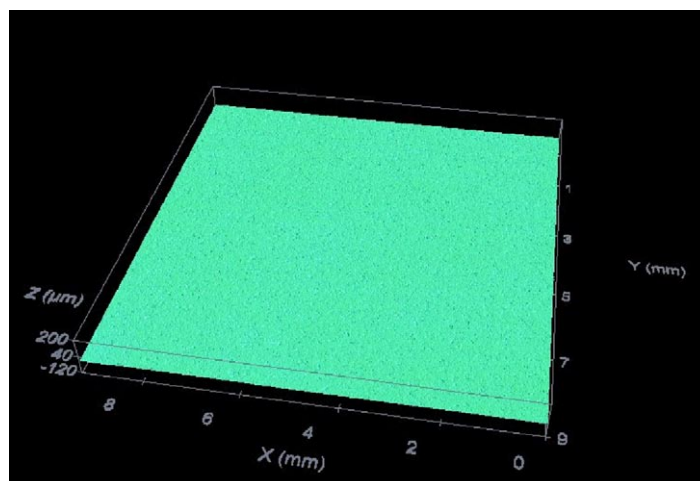


Figura 8. Microscopía Óptica Confocal de la superficie N1.

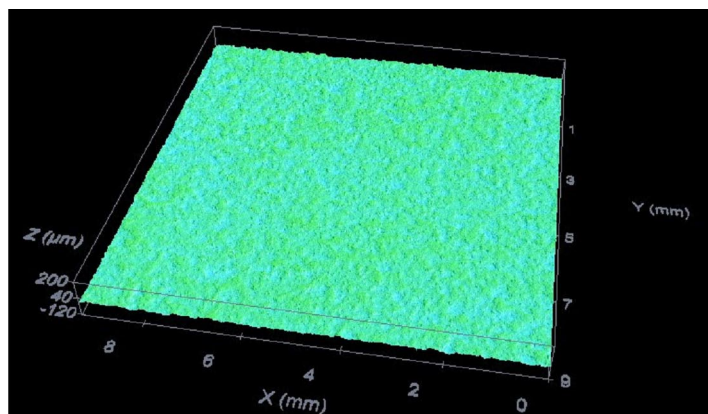


Figura 9. Microscopía Óptica Confocal de la superficie N2.

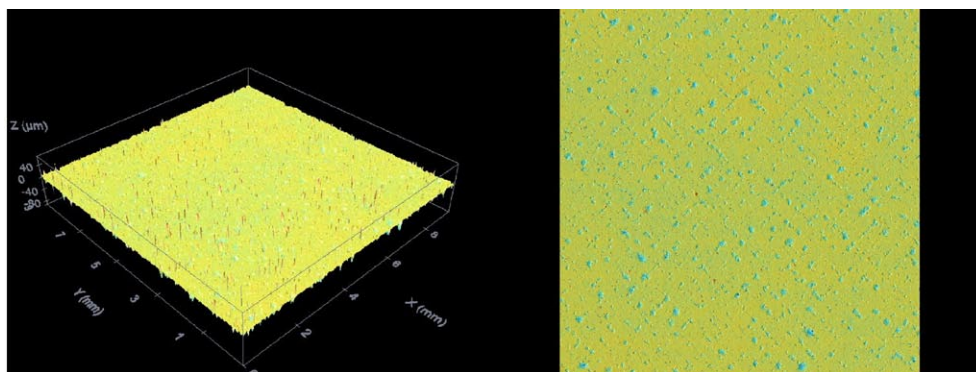


Figura 10. Microscopía Óptica Confocal de la superficie L1 en 3D y 2D.

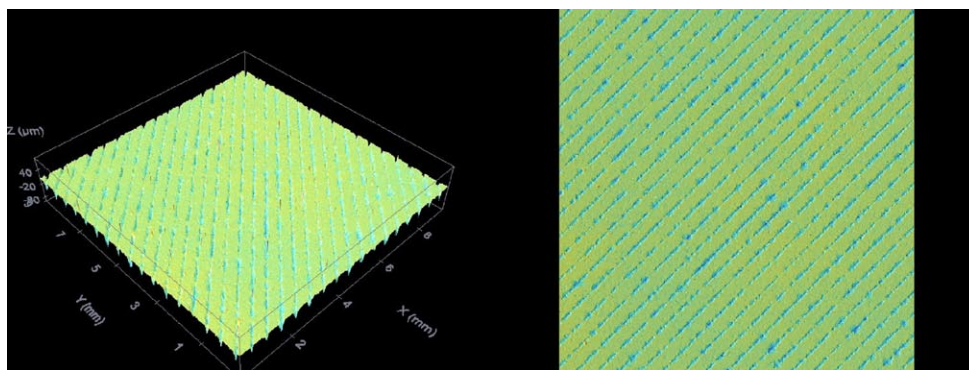


Figura 11. Microscopía Óptica Confocal de la superficie L2 en 3D y 2D.

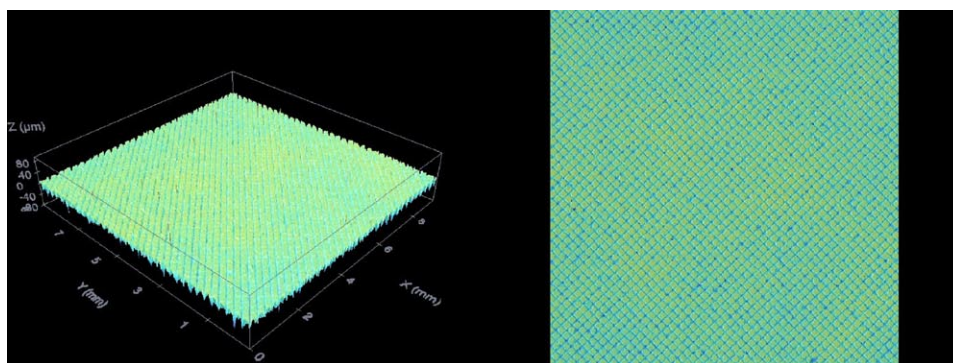


Figura 12. Microscopía Óptica Confocal de la superficie L3 en 3D y 2D.

Un aspecto también importante a la hora de evaluar un pavimento es la capacidad de resistencia a las manchas. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos según la norma ISO-10545-14:

PRUEBA	Resistencia Manchas
Esmalte base mate	Clase 5
HF1	Clase 2
HF2	Clase 2
HF3	Clase 2
HF4	Clase 2
N1 (150g/m ²)	Clase 5
N2(200g/m ²)	Clase 5
L1	Clase 5
L2	Clase 4
L3	Clase 4

Tabla 5. Resistencia a manchas.

Los esmaltes tratados con Ácido Fluorhídrico no dan buenos resultados ya que, según la norma ISO-10545-14, se consideran Clase 2 debido a que el tratamiento genera una pérdida de superficie de esmalte así como una mayor porosidad. El tratamiento con el aditivo cerámico así como la condición L1 del tratamiento con láser, no afectan a la resistencia al manchado ya que se tipifican como Clase 5, al igual que el esmalte base mate. Finalmente las condiciones L2 y L3 reducen ligeramente la resistencia a las manchas, clasificándose como Clase 4.

En la aplicación del aditivo cerámico, un gramaje bajo (N1) no afecta a la apariencia estética de la pieza que es igual a la pieza patrón. Si se aumenta a 200g/m² (N2) visualmente se observa una ligera opacidad superficial (aspecto lechoso) que afecta al acabado estético de la pieza. Con ambos gramajes no se percibe una pérdida de la suavidad táctil de la superficie.

En el tratamiento con láser, conviene indicar que la elevada densidad de energía que se aplica sobre la superficie la modifica sustancialmente produciéndose cambios de color en el esmalte.

El estudio cristalográfico por DRX de los tres casos no aporta variaciones respecto de las fases detectadas en el esmalte estándar base identificándose también Anortita, tal y como se muestra en la figura 13.

Sin embargo, por Microscopía Electrónica de Barrido sí que se observan cambios importantes en cuanto a la morfología, tanto en el tratamiento con HF como en el realizado con el láser (figura 14). En el primer caso se aprecia una pérdida superficial importante del esmalte debido al ataque ácido. En cuanto al láser, se observa cómo la superficie adquiere la morfología en surcos que genera el proceso de ablación del láser.

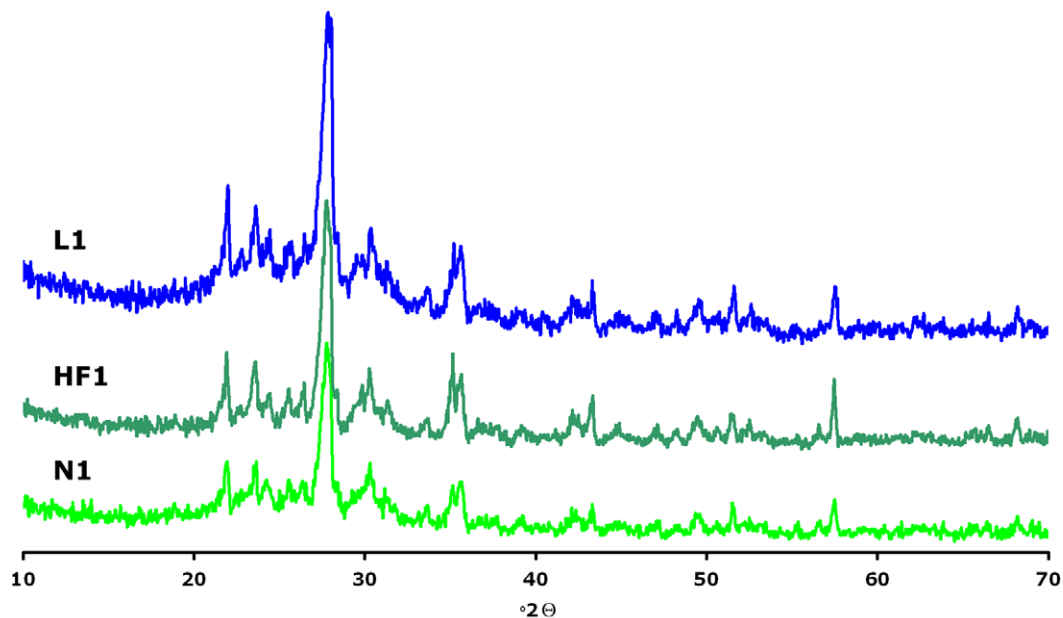


Figura 13. Difractogramas de los vidriados con aplicación de N1, HF1 y L1.

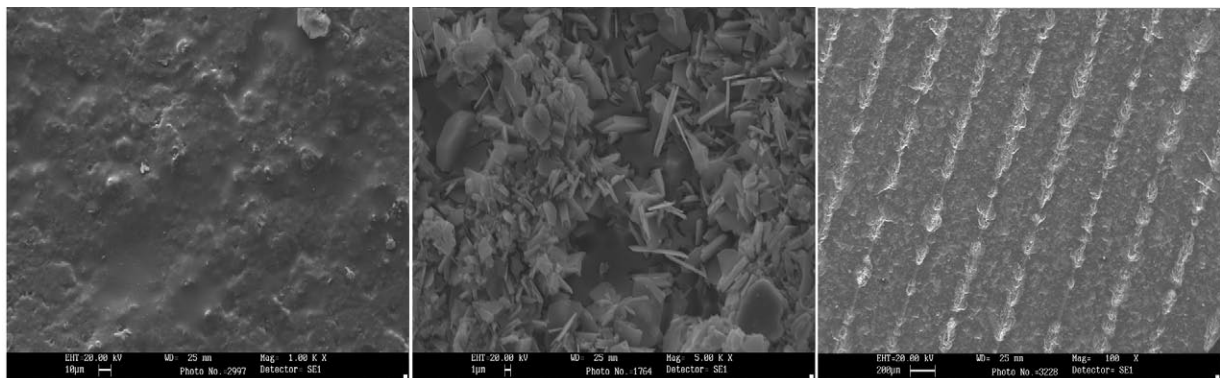


Figura 14. Imágenes MEB del esmalte mate estándar, prueba HF1 y prueba L2.

4. CONCLUSIONES

A partir de la exposición de los resultados, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

Granillas y Corindón:

- El empleo de materiales refractarios tales como granillas y Corindón per-

mite obtener superficies antideslizantes de elevado coeficiente Rd y COF catalogándose, según el Código Técnico de Edificación, como Clase 3.

- El limitado grado de integración de las partículas y la topografía de elevado relieve implica que, para llegar a valores de Rd superiores a 45, se debe modificar excesivamente la superficie generando una elevada rugosidad así como una limitada capacidad estética.

HF:

- La disolución de un 12%HF es suficiente para conseguir valores de Rd superiores a 45 (Clase 3).
- Sin embargo, los valores de Rd y COF elevados llevan asociados una reducción del carácter estético y de resistencia al manchado.
- El tratamiento químico con Ácido Fluorhídrico produce una pérdida superficial del esmalte aunque no aumenta la rugosidad superficial.

Tratamiento Láser:

- El tratamiento físico con radiación láser en condiciones poco energéticas aporta valores bajos de Rd y disminuye la rugosidad debido a un alisamiento de la superficie.
- Para desarrollar superficies con elevado carácter antideslizante (Clase 3) es necesario utilizar condiciones del láser más energéticas lo que provoca una destrucción de la superficie con pérdida del acabado estético original de la pieza.

Aditivo cerámico:

- La aplicación superficial de un aditivo cerámico permite conseguir, con bajos gramajes (150g/m²), superficies de elevado carácter antideslizante (Clase 3), reduciendo la rugosidad superficial y por tanto, obteniéndose superficies muy lisas.
- A bajos gramajes (150g/m²) se consigue una buena integración del aditivo antideslizante, sin generar opacidad y por tanto, no afectando al carácter estético del pavimento.
- Gramajes más altos (200g/m²), generan valores de Rd y COF elevados. Sin embargo también aumenta la rugosidad considerablemente así como la opacidad de la aplicación afectando a las características estéticas de la pieza.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Código Técnico de Edificación. Real Decreto 314/2006 (B.O.E. 28.03.2006).
- [2] Norma Europea Experimental UNE-ENV 12633. Enero 2003. Asociación Española de Normalización y Certificación – AENOR.

- [3] Standard Test Method for Determining the Static Coefficient of Friction of Ceramic Tile and Other Like Surfaces by the Horizontal Dynamometer Pull-Meter Method. C1028-96. American Society for Testing and Materials – ASTM.
- [4] Norma UNE-EN ISO 10545-14 "Baldosas Cerámicas. Parte 14: Determinación de la resistencia a las manchas". Asociación Española de Normalización y Certificación – AENOR.
- [5] Influencia del vidriado base en la desvitrificación de granillas. F. Sanmiguel y col. Congreso Qualicer 2000.
- [6] Laser Ablation. A. Sappey & N. Nogar. Springer-Verlag. 1994.
- [7] Laser Material Processing. Steen, W.M. Springer – Verlag. 1998 (3rd edition).