

DESARROLLO DE ESMALTES BLANCOS DE TiO_2 PARA BALDOSAS CERÁMICAS: INFLUENCIA DE LA FUSIÓN DE LA FRITA Y LA APLICACIÓN DEL ESMALTE

⁽¹⁾ J. Rodriguesa, ^(1,2) A. Michael Bernardin

⁽¹⁾ Tecnologia em Cerâmica, Universidade do Extremo Sul Catarinense
Criciúma, Santa Catarina, Brasil

⁽²⁾ Tecnologia em Cerâmica, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
Tijucas, Santa Catarina, Brasil
amb@unesc.net

RESUMEN

Basado en un trabajo previo, el objetivo de este estudio fue determinar el efecto de las condiciones de fusión y esmaltado de un esmalte de anatasa usado para fomentar la opacidad blanca en los recubrimientos de baldosas. Una frita de anatasa (10% en peso de TiO_2) fue fundida a 1480°C y 1530°C durante 60min y 90min y enfriada rápidamente en agua. Cada frita se molturó (30min) en un horno excéntrico añadiendo un 10% de caolín, un 0.2% de tripolifosfato de sodio, 0.2% de carboximetilcelulosa y un 30% de agua, formando barbotinas de esmalte con 1.80g/cm³ de densidad y viscosidad de 100s en una copa Ford nº 4. Los esmaltes se aplicaron en capas de 0.4mm de grosor sobre baldosas engobadas previamente. Las baldosas se cocieron a 900°C, 1000°C, 1100°C y 1190°C durante 40min en un horno de rodillos de laboratorio. El color de todos los esmaltes se analizó por medio de espectrofotometría (400nm a 700nm) y las fases formadas por difracción por rayos X (DRX CuK α) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados mostraron que el esmalte, cocido a una temperatura de 1100°C obtenidos de la frita fundida a 1530°C durante 90min, generó un vidriado totalmente blanco con una gran capacidad de cobertura. Los resultados de la microscopía electrónica de barrido (MEB) y de la difracción por rayos X revelaron que la opacidad está causada por pequeños cristales de rutilo desarrollados en función de la fusión y de la temperatura de aplicación.

1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, los esmaltes industriales para baldosas cerámicas usan zircon o zirconio como opacificadores para el recubrimiento, utilizándose el primero con mucha más frecuencia debido a su bajo coste. Sin embargo, incluso al utilizar la circona en grandes cantidades, no siempre se obtienen los mejores resultados, con lo cual se demuestra que la circona sólo produce un recubrimiento blanco cuando se usa en grandes cantidades. El uso del óxido de titanio como capa blanca no es ninguna novedad; se ha usado durante décadas para esmaltar porcelanas y metales. De todas formas, en la industria existe una creencia generalizada de que el TiO_2 sólo produce una opacidad amarillenta y que no resulta adecuado para su uso en esmaltes de recubrimiento blanco. Los cristallitos de TiO_2 formados durante el proceso de cocción generan opacidad; no obstante, no generan recubrimientos blancos [1-3] si hay impurezas (Fe, Cr, etc.) presentes en las materias primas usadas, dando en este último caso lugar a recubrimientos que no son de color blanco [2-8]. Algunos estudios han tratado de predecir las concentraciones de rutilo a anatasa en recubrimientos opacificados con TiO_2 en función del tiempo y de la temperatura [7]. La cristalización de anatasa, la cristalización de rutilo, y la conversión de anatasa a rutilo, además de los factores de solubilidad (similares a la precipitación de sales de soluciones) podría usarse para predecir las concentraciones de cristales en la mayoría de las condiciones, excepto para períodos cortos y condicio-

nes de temperatura baja, pero los datos cromáticos observados no se correlacionaron bien con los datos de las concentraciones cristalinas observadas y predichas [4-6]. Los cristales de titanita se desvitrifican a partir de la fritada en la composición del esmalte durante la cocción de la baldosa, pero las pequeñas cantidades de impurezas (Fe, Cr, etc.) presentes en la composición del esmalte pueden producir recubrimientos que no son blancos. La titanita, también conocida como esfena, es un silicato de titanio de calcio que forma cristales planos en forma de cuña, siendo una forma isoestructural que puede incorporar cationes de metales de transición; se ha explorado este sistema para las aplicaciones colorantes [7-12].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la preparación de la fritada blanca de titanio, se usaron como materias primas: borato, feldespato de potasio, calcita, óxido de titanio (anatasa), caolín, vidrio plano, cuarzo, y dolomita. La tabla 1 presenta los análisis químicos de las materias primas usadas en la formulación de la fritada, realizados por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX, muestra fundida). Las materias primas, con la excepción de la anatasa, fueron trituradas en un horno excéntrico de laboratorio (500mL, alúmina) durante 30 minutos. Tras la molturación, se mezcló cada materia prima de acuerdo con la fórmula de la fritada. Tras mezclar la materia prima, se fundieron las formulaciones de 1.5 kg en crisoles de alúmina con temperaturas de fusión de 1480°C y 1530°C en dos períodos de tratamiento de 60min y 90min en un horno de gas, con vistas a determinar el efecto de las condiciones de fusión sobre la opacidad de las fritadas. Se vertieron las fritadas en agua en secuencia.

(%) Fracción de masa	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Ppc
Ulexita	17.8	4.2	0.0	1.3	21.7	1.4	1.3	3.2	0.1	8.0
Feldespato K	64.1	10.0	0.0	0.1	0.1	0.1	11.9	3.0	0.3	0.7
Calcita	3.8	0.1	0.0	0.0	52.3	0.2	0.0	0.6	0.1	43.2
Anatasa	-	-	98.5	-	-	-	-	-	-	1.0
Caolín	47.6	37.8	0.0	0.3	0.1	0.0	0.6	0.1	0.1	13.5
Vidrio plano	72.8	0.0	0.0	0.2	8.0	3.8	0.3	14.2	-	0.0
Cuarzo	90.7	0.0	0.1	0.0	0.0	-	-	-	-	0.1
Dolomita	1.7	0.3	0.0	0.1	31.6	19.8	0.1	0.0	0.0	46.2

Tabla 1. Análisis químico de las materias primas (FRX).

Se molturó cada fritada en un horno excéntrico (500mL, alúmina), añadiendo un 10% de caolín, un 0.2% de tripolifosfato de sodio, un 0.2% de carboximetilcelulosa y un 30% de agua, formando barbotinas de esmalte con una densidad controlada (1.80g/cm³) y viscosidad controlada (100s de tiempo de vaciado en una copa Ford nº 4). Se aplicaron los esmaltes en capas con un grosor de 0.4mm sobre baldosas previamente engobadas y cocidas en cuatro ciclos térmicos: 900°C, 1000°C,

1100°C y 1190°C durante 40min en un horno de rodillos de laboratorio. El color del esmalte se determinó por espectrofotometría (geometría d8, reflexión especular, 400nm a 700nm, paso de 10nm). Se determinó la microestructura por difracción de rayos X (DRX CuK α , 0° a 75°, 0.02°/min) y microscopía electrónica de barrido (MEB, 20kV) tras enfriar las muestras de esmalte con un 5% (vol.) de HF.

3. RESULTADOS Y DIFUSIÓN

3.1. Caracterización de las fases formadas en la cocción.

La figura 1 muestra los difractogramas para las fritas F1 a F4 usadas como esmaltes cerámicos y cocidas a 1100°C durante 40 minutos. Existe una fuerte cristalización de todos los esmaltes, con una cantidad menor de fase vítrea (línea de base del espectro). Las fases principales identificadas en la frita F1 son la titanita (esfena) y el rutilo, con el cuarzo como fase minoritario. Para la frita F2, las fases principales formadas son también la titanita y el rutilo. En la frita F3, las fases principales identificadas son la titanita (esfena) y el rutilo, con el cuarzo como fase minoritario. Para la frita F4, la principal fase que se forma es también la titanita, con la formación de cuarzo y albita como fases minoritarios. La figura 2 presenta los difractogramas para todos los esmaltes derivados de las fritas F1 a F4, cocidos a una temperatura de 1190°C durante 40 minutos. Para esta temperatura existe una disminución de la cristalización de todos los esmaltes, inferida por la reducción de la altura del pico en relación con el tratamiento a 1100°C, y por la mayor proporción de fase vítrea, según la línea de base de los espectros. Las fases principales identificadas en F1 (1530°C/60min) son la titanita (esfena) y rutilo, con una gran cantidad de fase vítrea, de acuerdo con la altura de la línea base para los picos de las fases principales. Para la frita F2 (1530°C/90min) sólo se identificó la titanita y hay un incremento de la fase vítrea. La frita F3 (1480°C/60min) presenta titanita (esfena) y rutilo como fases principales, con una gran cantidad de fase vítrea. Finalmente, para la frita F4, (1480°C/90min), las fases principales formadas son también la titanita y el cuarzo β , siendo éste el esmalte con la menor proporción de fase vítrea. La proporción de fase vítrea se ha deducido de la comparación de la línea de base de cada frita en cada tratamiento como una característica cuantitativa.

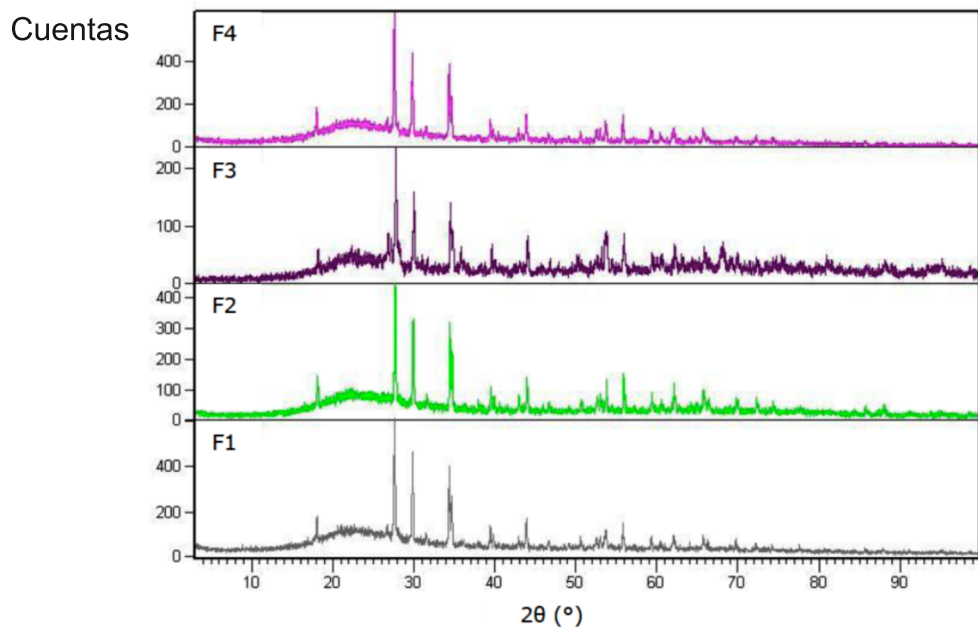


Figura 1. Patrones de DRX para las fritas F1 a F4 aplicadas como esmaltes y cocidas a una temperatura de 1100°C durante 40 minutos.

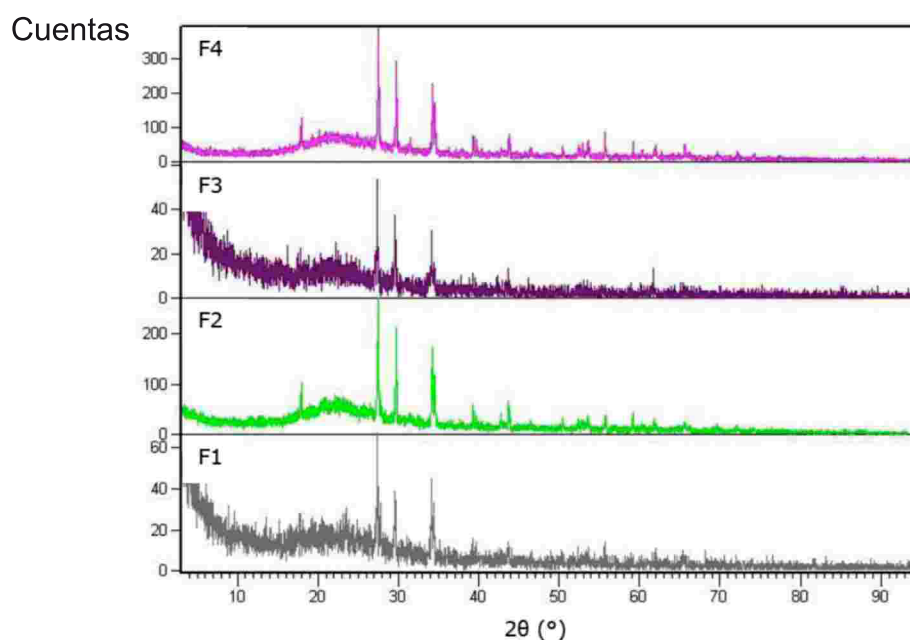


Figura 2. Patrones de DRX para las fritas de F1 a F4 aplicadas como esmaltes y cocidas a una temperatura de 1190°C durante 40 minutos.

3.2. Análisis de la opacidad del esmalte.

Los resultados de la tabla 2 indican que el esmalte F1 es más claro que los esmaltes F2 y F3, la coordenada L^* , y la diferencia de luminosidad para estos esmaltes supera los límites de la agudeza visual del ser humano ($\Delta L^* \sim 0.50$). Los esmaltes F2 y F3 son los más oscuros entre los cuatro estudiados para el tratamiento de temperatura de 1100°C, pero todos los valores están cerca del valor de

la luminosidad máxima ($L^*=100$), y todos los esmaltes son claros. Con respecto a la coordenada a^* , hay una inversión tonal hacia el verde (valores negativos de a^*) en todos los esmaltes, con los valores más bajos obtenidos para los esmaltes F2 y F3, menos verdes y más cercanos al punto acromático para esta tonalidad. Las coordenadas b^* mostraron, en todas las muestras, una menor tendencia al amarillo ($+b^*$), y las menores intensidades corresponden a los esmaltes F2 y F3.

Coordenada (Judd)	F1	F2	F3	F4
L^*	95.61	95.01	95.00	95.34
a^*	-0.77	-0.53	-0.56	-0.81
b^*	3.61	3.36	3.35	3.6

Tabla 2. Coordenadas cromáticas para los esmaltes F1 a F4 cocidos a 1100°C.

3.3. Análisis microestructural de los esmaltes.

La figura 3 muestra la evolución microestructural del esmalte obtenido a partir de la frita F2, e decir fundida a 1530°C durante 90min. La cocción del esmalte F" desde 1000°C a 1190°C evoluciona desde una fase completamente vítrea, figura 3a, pasando por una microestructura vitrocerámica, con cristales regulares de pequeño tamaño incrustados en la matriz vítrea, figuras 5b y 5d, hasta llegar a una estructura en la que vuelve a predominar una estructura de matriz vítrea, figura 3c.

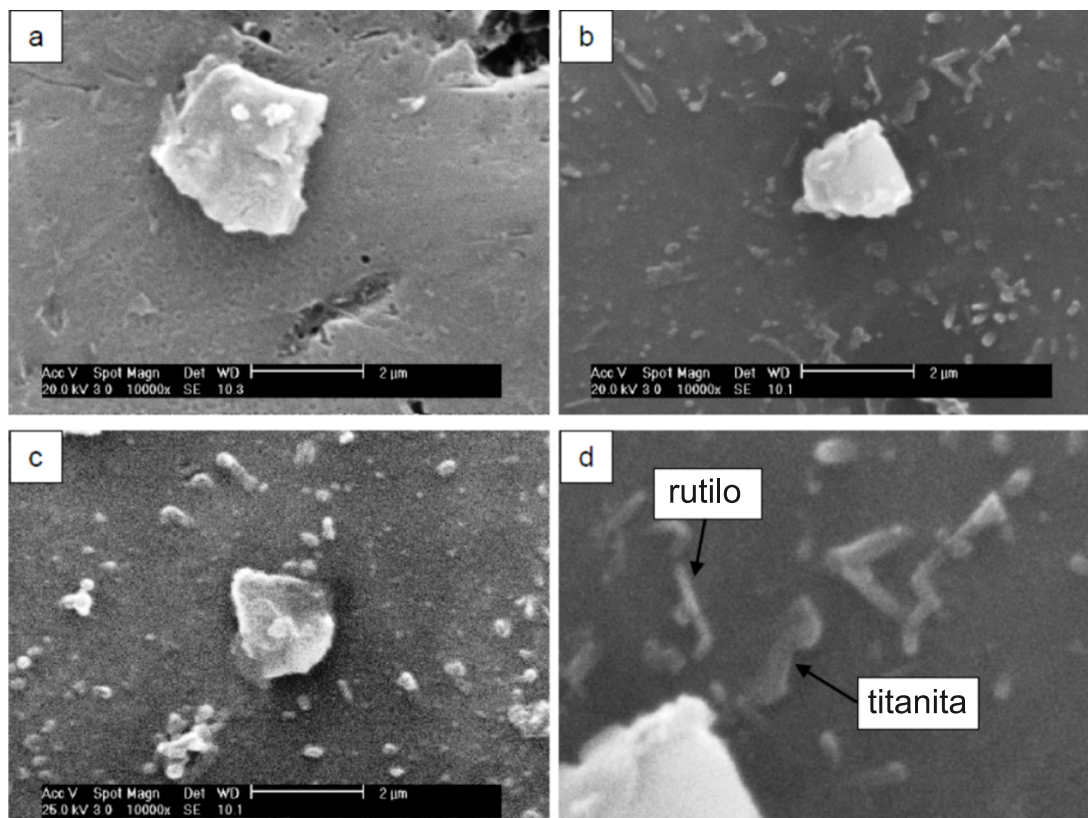


Figura 3. Evolución microestructural de la frita F2 (1530°C, 90min) esmaltada y cocida a: (a) 1000°C, (b) 1100°C, y (c) 1190°C; (d) detalle de (b).

La microestructura mostrada en la figura 3 concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, donde a 1000°C, la microestructura del esmalte F2 es casi vítrea, con unas pocas fases cristalinas identificadas (principalmente titanita, figura 2). A 1100°C, la cristalización es intensa, con la formación de titanita y rutilo en el esmalte F2, (figura 1). A 1190°C se produce un incremento de la fase vítrea y luego la fase de titanita vuelve a ser la predominante (figura 2). Los pequeños cristales que han sido identificados en el esmalte F2 a 1100°C, figuras 5b y 5d, tienen dimensiones nanométricas y generan formas aciculares y redondeadas. Las formas aciculares están relacionadas con la fase de rutilo, y las más redondeadas con la titanita o la esfena (titanato de calcio). EL estudio realizado por Teixeira y Bernardin [30] relaciona la fase de titanita con el color amarillo, y el blanco con la fase de rutilo, que puede estar asociado con la alta luminosidad del esmalte obtenido a partir de la frita F2, cuando se cuece a una temperatura de 1100°C, tabla 2.

4. CONCLUSIÓN

El óxido de titanio, frecuentemente usado en el esmaltado de metales, se ha remplazado por óxido de zirconio en el esmaltado cerámico, porque el ZrO_2 tiene una mayor estabilidad del color blanco en un amplio intervalo de temperaturas, pero debería de usarse en grandes cantidades en la fusión de la frita [30]. Sin embargo, el óxido de titanio en forma de anatasa tienen una gran capacidad de opacificación, y su tendencia a volverse amarillento depende de la temperatura y la duración de la fusión de la frita, y también de la temperatura y la duración de la cocción del esmalte, cuando se aplica la frita de anatasa sobre los soportes cerámicos. Los mejores resultados han sido obtenidos añadiendo un 10% (fracción en masa) de anatasa a una frita de borosilicato cálcico, fundida a 1530°C durante 90 minutos, y aplicada como esmalte y cocida a 1100°C en un ciclo de 40 minutos. La blancura de esta frita se debe a la formación de cristales de titanita (esfena) y rutilo, pero sin la identificación de la fracción mayoritaria de cada fase. Estudios previos han demostrado que una frita blanca de anatasa con una gran capacidad de cobertura (opacificación) se obtuvo por medio de la formación de cristales de rutilo a partir de una matriz vítrea, y si se formaba titanita, la frita presentaba un color amarillento [30]. En este estudio se han vuelto a identificar, una vez más, las fases mayoritarias como rutilo y titanita, y la frita fundida a 1530°C durante 90 minutos ha presentado las fases rutilo y titanita; sin embargo, ya que presenta un aspecto blanco y opaco, la fase mayoritaria es probablemente rutilo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kuchinski FA. En: Wachtman JB, Haber RK, editores. Ceramic films and coatings. Noyes Publications, 1993. p. 97-100.
- [2] Kinzie CJ, Plunkett JA. Titanium compounds and application thereof in vitreous enamels. Journal of the American Ceramic Society. 1935;18(1-12):177-122.
- [3] Yee TB, Andrews, AI. The relation of viscosity, nuclei formation, and crystal growth in titania-opacified enamel. Journal of the American Ceramic Society. 1956;39(5):188-195.
- [4] Fiedberg AL, Fischer RB, Petersen FA. Effect of size and shape of titanium oxide crystals on spectrophotometric properties of titanium-bearing porcelain enamels. Journal of the American Ceramic Society. 1948;31(9):246-253.
- [5] Engel WH, Eppler RA, Parsons, DW. Transmission electron microscopy of TiO_2 opacified porcelain enamels. American Ceramic Society Bulletin. 1970;49(2):175-179.
- [6] Eppler RA. Microstructure of titania-opacified porcelain enamels. Journal of the American Ceramic Society. 1971;54(12):595-600.
- [7] Olympia FD. Ceramic Bulletin. 1953;32(12):412-414.
- [8] Eppler RA, McLeran Jr WA. Kinetics of opacification of a TiO_2 -opacified cover coat enamel. Journal of the American Ceramic Society. 1976;50(3):152-156.
- [9] Eppler RA. Crystallization and phase transformation in TiO_2 -opacified porcelain enamels: Theory. Journal of the American Ceramic Society. 1969;52(2):89-94.
- [10] Eppler RA. Crystallization and phase transformation in TiO_2 -opacified porcelain enamels: Comparison of theory with experiment. Journal of the American Ceramic Society. 1969;52(2):94-99.
- [11] Teixeira S, Frajndlich EUC, Riella HG, Bernardin AM. Development of TiO_2 white glazes for ceramic tiles. En: X Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón: Official Chamber of Commerce, Industry and Navigation, v.1, 2008. p.115-122.
- [12] Teixeira S, Bernardin, AM. Development of TiO_2 white glazes for ceramic tiles. Dyes and Pigments. 2009;80:292-296.