

# COMPARACIÓN DE ESMALTES VITROCRISTALINOS OBTENIDOS EN EL LABORATORIO Y LAS APLICACIONES INDUSTRIALES

**Marcin Gajek, Janusz Partyka**

AGH University of Science and Technology, Facultad de Ciencia de los Materiales y  
Cerámica, al. Mickiewicza 30, 30-059 Cracovia, Polonia

[gajekmar@gmail.com](mailto:gajekmar@gmail.com)

## RESUMEN

Se compararon unos esmaltes vitrocristalinos con propiedades mecánicas mejoradas, preparados y obtenidos en el laboratorio, con esmaltes idénticos cocidos en condiciones industriales. Los esmaltes ensayados para pavimentos cerámicos estaban basados en las composiciones situadas en el campo primario de la cristalización del dióxido dentro del sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Los resultados obtenidos de una muestra de esmaltes industriales son muy parecidos a aquellos de los esmaltes obtenidos en las condiciones de laboratorio, especialmente en relación con su alta resistencia a la abrasión.

Los esmaltes experimentales se caracterizan por una alta microdureza en el intervalo de 6 ~ 7 GPa, así como una mejorada resistencia al desgaste medida por la pérdida de peso inferior a 100 mg/55 cm<sup>2</sup> (ISO 10545-7). Se confirmó un aumento significativo de estos parámetros, comparado con aquellos de los esmaltes no cristalinos, donde los valores de microdureza en el intervalo entre 5 ~ 6 GPa y la resistencia al desgaste estuvieron en el intervalo de 120 a 200 mg.

Los vidrios (fritas) de partida y los esmaltes del sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  fueron examinados mediante los métodos de ATD, DRX y MEB.

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales parámetros de los esmaltes de pavimentos cerámicos es su durabilidad, incluyendo su resistencia al rayado y resistencia al desgaste. Un método que permite mejorar los parámetros mecánicos sin tener que realizar ningún cambio sustancial en el ciclo de cocción es mediante la cristalización de los esmaltes. La cristalización controlada de los esmaltes ha demostrado ser la manera más eficaz y económica de obtener recubrimientos mecánicamente resistentes de alta calidad para los pavimentos cerámicos.

El problema fundamental en la fabricación de los esmaltes vitrocrystalinos es la obtención de fritas (vidrios) que experimentarán la desvitrificación en el corto tiempo impuesto por la tecnología actual de la cocción rápida. Esto significa que los procesos de nucleación y de crecimiento cristalino tendrán que solaparse y desarrollarse, por tanto, en una sola etapa, a diferencia de la tecnología clásica de producción de los materiales desvitrificados a partir de vidrios fundidos. Gracias a la transformación de las fritas (esmaltes) que se produce durante el tiempo muy corto de cocción de las baldosas cerámicas, se obtiene un material que contiene una o varias fases cristalinas de alta dureza y microdureza. Sin embargo, las propiedades del esmalte mismo, obtenido en el proceso de desvitrificación, pueden variar, en función de las fracciones cuantitativas de las fases cristalinas y vítreas. Esto abre posibilidades para la optimización de sus propiedades o la producción de vidrios que cumplen varios requisitos.

Otro problema en la obtención de los esmaltes vitrocrystalinos, aunque no únicamente en los esmaltes, es la transferencia de su tecnología de producción en las condiciones de laboratorio a las condiciones industriales. Se sabe que los tecnólogos no consiguen siempre aumentar la escala de la técnica, y a menudo sucede que unos esmaltes muy buenos obtenidos en muestras más pequeñas necesitan ser modificados o son incluso rechazados a la hora de intentar implantarlos en una producción de serie. Un elemento importante en los estudios de laboratorio sobre las nuevas soluciones es su ensayo bajo condiciones industriales, lo que es el objetivo del actual trabajo.

Este estudio es una continuación de la investigación sobre esmaltes vitrocrystalinos del sistema  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Para los propósitos del actual estudio, se han seleccionado composiciones de esmalte que ofrecieron las mejores posibilidades de obtener los mejores resultados [1].

## 2. EXPERIMENTAL

Las cargas para la producción de las fritas fueron preparadas con el uso de componentes químicamente puros suministrados por la empresa Poch Company en Gliwice, en forma de MgO, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y ZrO<sub>2</sub>. Las composiciones de fritas ensayadas se recogen en la tabla 1.

Ref. de frita Óxido	FB	FT	FV	FZ
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	9.6	9.6	9.6
SiO <sub>2</sub>	55.0	52.8	52.8	52.8
MgO	10.0	9.6	9.6	9.6
CaO	25.0	24.0	24.0	24.0
TiO <sub>2</sub>	-	4.0	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	4.0	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	4.0

**Tabla 1.** Composiciones químicas de las fritas (% en peso)

Las cargas se fundieron a 1550 °C y se mantuvieron a la temperatura máxima durante 3 horas; a continuación la masa fundida se enfrió rápidamente, vertiéndola en agua para obtener fritas vítreas. Las fritas fueron molturadas en húmedo hasta obtener un residuo de 0~0.1% sobre tamiz de 63µm. Las fritas molturadas se secaron y a continuación se realizaron los ensayos de ATD.

Se prepararon series de esmaltes con la frita ensayada y la frita industrial no cristalina FPT-9005, fabricada por la empresa quimiCer<sup>®</sup> Company. La frita FPT-9005 fue incorporada para obtener una superficie lisa de los vidriados. Se seleccionó de forma experimental una fracción de la frita auxiliar FPT-9005 en las series de esmaltes, en un intervalo del 20 al 45% en peso.

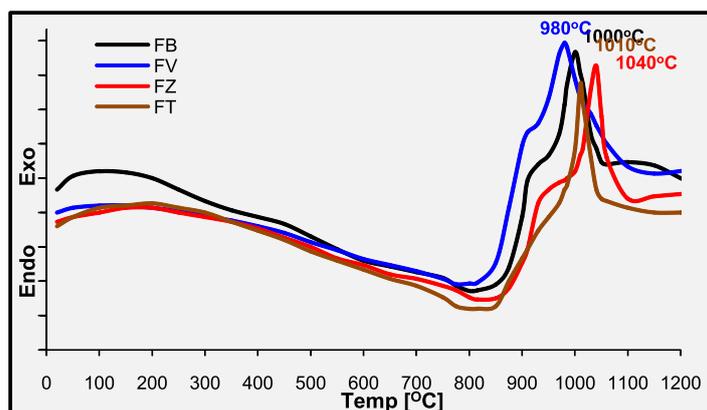
Los esmaltes fueron molturados en un molino de bolas hasta un residuo de aprox. 3% sobre tamiz de 40 µm. Las suspensiones acuosas de esmaltes con una densidad de 1.65 g/cm<sup>3</sup> se pulverizaron sobre piezas cerámicas de pavimento engobadas de 110x110 mm. Las baldosas esmaltadas se cocieron en un horno de rodillos comercial de SACMI durante 34 minutos a una temperatura de cocción máxima de 1194°C, según una curva de cocción parecida a la utilizada en las condiciones de laboratorio.

Las baldosas cocidas se sometieron a ensayos de microdureza (HV) y a ensayos de abrasión midiendo la pérdida de masa después de 6000 revoluciones bajo carga abrasiva de acuerdo con la norma PN-EN ISO 10545-7. La determinación de la composición de fase (DRX) y la observación de la microestructura (MEB) de las superficies de los vidriados se realizaron en las superficies de los vidriados que habían sido atacados con HF al 2.5% durante 2 minutos. Los resultados de los vidriados ensayados fueron comparados con los resultados obtenidos a escala de laboratorio.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### *Los ensayos de ATD sobre la cristalización de las fritas*

Los resultados de los ensayos de ATD se presentan en la figura 1. Las diferencias de las temperaturas de los picos exotérmicos con relación a los picos exotérmicos de las fritas sin nucleadores se presentan en la tabla 2



**Figure 1.** *Análisis térmico diferencial de las fritas, calentamiento a*

FB	FT	FZ	FV
1000	1010 (+10)	1040 (+40)	980 (-20)

FB - sin agente de nucleación,  
FT - con TiO<sub>2</sub>, FZ - con ZrO<sub>2</sub>, FV - con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Tabla 2.** *Temperaturas de los picos exotérmicos [°C].*

El comportamiento de las curvas de ATD para las fritas ensayadas indica una alta tendencia a la cristalización en el intervalo de temperaturas desde 980°C a 1040°C. Las curvas de ATD presentan una forma similar, con un único pico exotérmico agudo precedido por la fase de transformación en el punto  $T_g$  a una temperatura inferior en aproximadamente 200°C que la del pico de cristalización. El análisis de los resultados del ATD indica que la adición de 4% en peso de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> ha tenido el efecto de aumentar la temperatura del pico exotérmico comparada con la de la frita de base. La adición de 4% en peso de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha dado lugar a una reducción de la temperatura máxima.

*Determinación de la composición de fase de los esmaltes (DRX) y observaciones por el microscopio MEB*

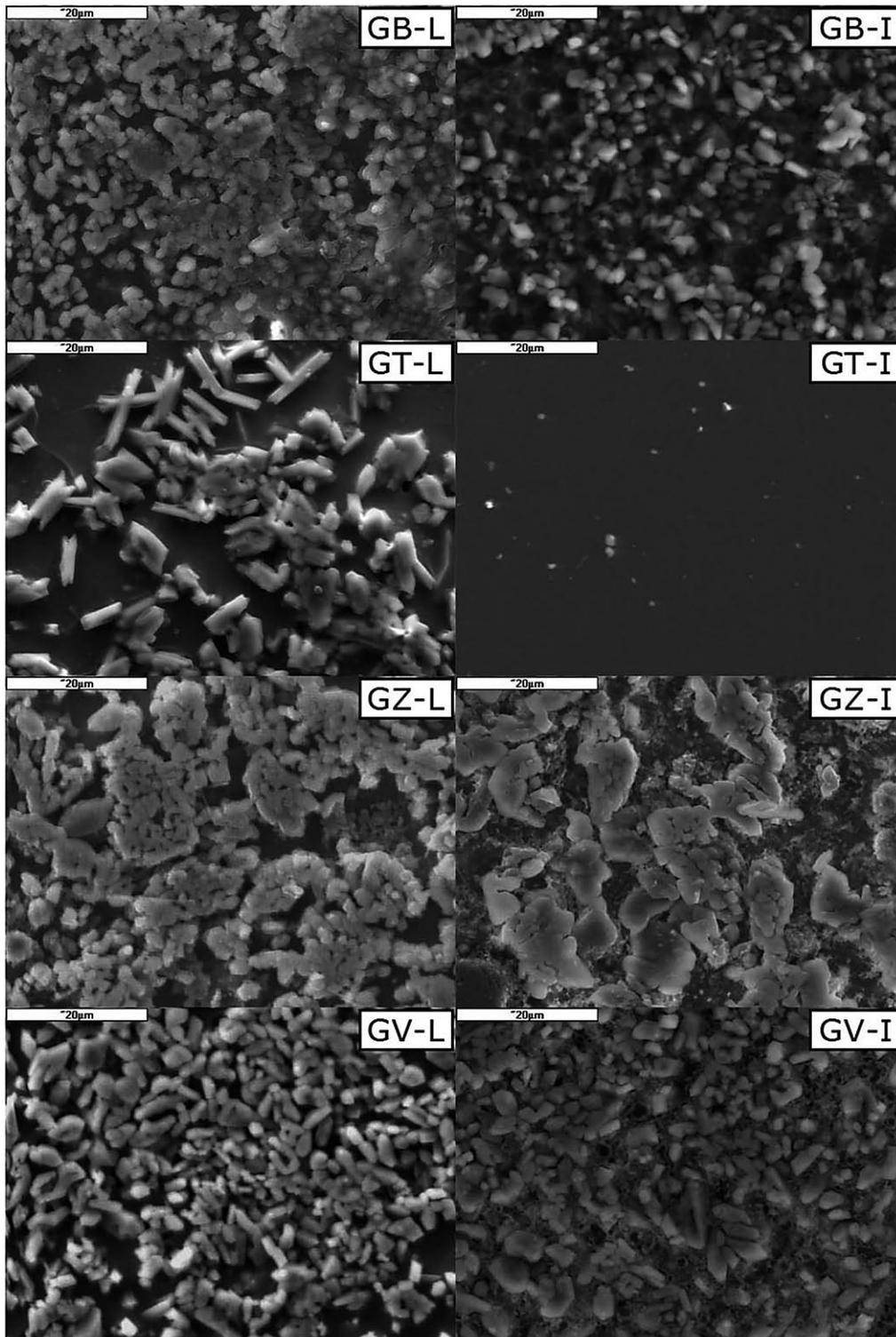
Los resultados de los análisis de DRX se presentan en la tabla 3.

Ref.	Condiciones de laboratorio (L)	Condiciones industriales (I)
GB	dióxido $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	dióxido $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
GT	dióxido $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	-----
GZ	dióxido $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	dióxido $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
GV	dióxido $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	dióxido $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

**Tabla 3.** Composición de los esmaltes y fases identificados después del tratamiento térmico en el laboratorio (L) y a escala industrial (I).

En los vidriados obtenidos de la prueba industrial, la fase cristalina principal era el dióxido, al igual que en los vidriados obtenidos en las condiciones de laboratorio, lo que se ha confirmado mediante observación por rayos X.

La figura 2 presenta las fotografías obtenidas por MEB de los vidriados obtenidos en las condiciones de laboratorio (GB-L, GT-L, GZ-L, GV-L) y en las condiciones industriales (GB-I, GT-I, GZ-I, GV-I).



**Figure 2.** Microfotografías por MEB (x5000); vidriados obtenidos en condiciones de laboratorio GB-L, GT-L, GZ-L, GV-L, vidriados obtenidos en condiciones industriales GB-I, GT-I, GZ-I, GV-I.

En los vidriados obtenidos en las condiciones de laboratorio sin nucleador (GB-L) y con los nucleadores  $ZrO_2$  (GZ-L) y  $V_2O_5$  (GV-L); el hábito cristalino era principalmente isométrico. En estos vidriados, se observa un empaquetamiento apretado de los cristales en toda la superficie. En el esmalte (GT-L) con la adición

de  $\text{TiO}_2$ , la fase cristalina presenta una forma de columnas oblongas que no superan los 10  $\mu\text{m}$ , y se encuentra en una proporción muy inferior.

En los vidriados análogos obtenidos bajo condiciones industriales, la fase cristalina presentaba un hábito isométrico, siendo el aspecto de los vidriados similar a aquel de los vidriados obtenidos en condiciones de laboratorio. Los tamaños cristalinos en los vidriados obtenidos en el laboratorio y de forma industrial eran similares, aunque se observa una cierta proporción de cristales de tamaño más pequeños en los vidriados *GB-I* and *GV-I*. En el caso del esmalte *GT-I* con la adición de  $\text{TiO}_2$ , no se observaron ningunos cristales, a diferencia del esmalte de ensayo de laboratorio *GT-L*. La ausencia de la fase cristalina en este vidriado podría derivar del proceso de disolución de las fases cristalinas en la masa fundida o del hecho que ninguna cristalización se ha producido siquiera.

#### *Medida de la microdureza (HV) y evaluación de la resistencia a la abrasión*

Los resultados de los ensayos se presentan en la tabla 4.

Ref.	Condiciones de laboratorio (L)		Condiciones industriales (I)	
	HV [GPa]	Pérdida de peso (6000rpm)[mg]	HV [GPa]	Pérdida de peso (6000rpm) [mg]
<i>GB</i>	$7.52 \pm 0.76$	$42 \pm 6$	$6.62 \pm 0.43$	$57 \pm 3$
<i>GT</i>	$6.58 \pm 0.18$	$69 \pm 4$	$5.42 \pm 0.28$	$131 \pm 7$
<i>GZ</i>	$6.87 \pm 0.20$	$64 \pm 5$	$5.96 \pm 0.34$	$69 \pm 4$
<i>GV</i>	$7.52 \pm 0.57$	$66 \pm 8$	$6.63 \pm 0.41$	$53 \pm 5$

**Tabla 4.** Microdureza HV y resistencia a la abrasión de los esmaltes vitrocerámicos.

Los valores de la microdureza de los vidriados obtenidos en las condiciones industriales y de laboratorio se encuentran todos en el intervalo entre 5.42 y 7.52 GPa. Los vidriados obtenidos bajo las condiciones industriales presentan una microdureza más baja que la de los vidriados obtenidos en las condiciones de laboratorio. No obstante, en el caso de los vidriados obtenidos en las condiciones de laboratorio, estos valores superan los valores de microdureza de los esmaltes tradicionales no cristalizados, que están en el intervalo de aprox. 5 ~ 6 GPa [2, 3, 4]. Los vidriados obtenidos en el laboratorio y en las pruebas industriales se caracterizan por una alta resistencia a la abrasión, demostrada por las bajas pérdidas de masa de aprox. 50 ~ 70 mg. La excepción es el vidriado obtenido del esmalte *GT-I* con la adición de  $\text{TiO}_2$ , cuya pérdida de masa es de 131 mg, mientras que su microdureza es la más baja, siendo 5.42 GPa. Esta pérdida de masa clasifica este esmalte más bien en una clase de esmaltes de menor resistencia a la abrasión.

## 4. CONCLUSIÓN

Los ensayos de los esmaltes vitrocerámicos del sistema  $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  bajo condiciones industriales pretendían determinar las propiedades resultantes en comparación con las de los vidriados de esmaltes de la misma composición obtenidos en las condiciones de laboratorio y establecer el potencial para su posible implantación en la producción comercial.

En el proceso industrial, se obtuvieron vidriados vitrocerámicos con una fase cristalina de dióxido de forma idéntica a los obtenidos en las condiciones de laboratorio.

Se estableció que los vidriados obtenidos bajo condiciones industriales se caracterizaron por una microdureza más baja, comparada con los obtenidos en las condiciones de laboratorio. A pesar de este hecho, se obtuvieron vidriados que presentaron una resistencia a la abrasión mejorada, inferior a 70 mg, comparada con la de los esmaltes tradicionales no cristalizados. En el caso del esmalte *GT-I*, se observó un empeoramiento de la resistencia a la abrasión (130 mg). No se encontraron ningunas fases cristalinas en el vidriado del esmalte *GT-I*, lo cual pudo haber contribuido al empeoramiento de la resistencia de este esmalte.

A pesar de las diferencias entre las condiciones de cocción industriales y las del laboratorio, se obtuvieron vidriados con un patrón similar de microestructura y de composición de fase. El caso del esmalte *GT-I* indica que las variaciones en las condiciones de cocción, con la selección inadecuada del nucleador, pueden influir sustancialmente en el cambio de la composición de la fase.

Los resultados del estudio permiten indicar que los esmaltes desarrollados pueden aplicarse a nivel industrial.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido apoyado por el Ministerio de Ciencia y de Educación Superior de la República de Polonia bajo la subvención no. R21 17.17.160.834.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gajek M., Lis J., Partyka J., Wójczyk M.: Effect of composition on surface abrasion in  $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramic glazes, ECerS 12th Conference of the European Ceramic Society, Estocolmo, 2011
- [2] Yekta B. E., Alizadeh P., Rezazadeh L.: Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties, Journal of the European Ceramic Society, 2006, (26), 3809-3812

- [3] Sorli S., *et al.*: Effect of the major devitrifying phase on ceramic glaze microstructure and mechanical properties, Qualicer, VIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, Castellon, España, 2004
- [4] Esposito L., Serra E., Tucci A., Rastelli E.: Surface Abrasion of Glazed Ceramic Tiles: A New Investigation Technique, Key Engineering Materials, 2004, Vols. 264-268, 1515-1518