

VIDRIADOS PARA PAVIMENTOS Y REVESTIMIENTOS CERAMICOS. EVOLUCION Y PERSPECTIVAS.

José Luis Amorós Albaro.

Instituto de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón.
Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (A.I.C.E.). Castellón.

RESUMEN.

Durante los últimos treinta años las características técnicas y estéticas de los vidriados cerámicos que recubren los pavimentos y revestimientos, los procedimientos de elaboración de las fritas y esmaltes, las técnicas de aplicación de estos materiales sobre un soporte cerámico, crudo o cocido, y el ciclo de cocción a que se somete el vidriado, han experimentado y aún siguen experimentando una extraordinaria evolución.

En esta exposición, tras poner de manifiesto la íntima relación entre las características de la superficie vidriada y el proceso de fabricación, se analizan y discuten los diferentes tipos de esmaltes, sus procesos de elaboración y las técnicas de esmaltado así como su evolución durante los últimos años. Se proponen dos líneas de actuación para el desarrollo de nuevos esmaltes y se describen algunas técnicas de recubrimiento de superficies, actualmente utilizadas en otros sectores.

INDICE

- 1.- Introducción.
- 2.- Relación entre las características de la superficie vidriada y su proceso de fabricación.
- 3.- Esmaltes de pavimento y revestimiento.
 - 3.1.- Consideraciones sobre su formulación.
 - 3.1.1.- Características que determinan la composición de un vidriado.
 - 3.1.2.- Efecto de la composición sobre las propiedades del vidriado.
 - 3.2.- Composiciones.
 - 3.2.1.- Esmaltes de revestimiento.
 - 3.2.1.1.- Esmaltes de revestimiento por bicocción tradicional.
 - 3.2.1.2.- Esmaltes de revestimiento por bicocción rápida.
 - 3.2.1.3.- Esmaltes de revestimiento por monococción.
 - 3.2.2.- Esmaltes de pavimento por monococción.
 - 3.3.- Consumo específico.
 - 3.4.- Algunas consideraciones sobre el desarrollo de nuevos esmaltes y sobre la mejora de los actuales.
- 4.- Fabricación de fritas y esmaltes.
 - 4.1.- El proceso de fabricación de fritas.
 - 4.1.1.- Razones que justifican el empleo de fritas.
 - 4.1.2.- Materias primas.
 - 4.1.3.- El fritado.
 - 4.2.- El proceso de elaboración de esmaltes para aplicación en seco.
 - 4.2.1.- Polvos.
 - 4.2.2.- Granillas.
 - 4.2.3.- Aglomerados.
- 5.- Técnicas actuales de aplicación del esmalte en pavimentos y revestimientos.
 - 5.1.- Técnicas de vía húmeda.
 - 5.2.- Técnicas de vía seca.
 - 5.2.1.- Aplicación del esmalte en seco.
 - 5.2.2.- Monoprensado.
- 6.- Aplicación electrostática del esmalte en seco.
 - 6.1.- Breve descripción del proceso.
 - 6.2.- Factores que influyen sobre el desarrollo de la aplicación y sobre la calidad del recubrimiento.
- 7.- Otras técnicas de recubrimiento de superficies.
- 8.- Bibliografía.

1.- INTRODUCCION.

La industria de pavimentos y revestimientos cerámicos ha experimentado una profunda transformación tecnológica durante los últimos treinta años, tanto en lo que se refiere al proceso de fabricación como a las características del producto acabado. Ahora bien, muchos de estos avances como la implantación de la monococción, inicialmente en la producción de pavimento y posteriormente en la de revestimiento, y la progresiva reducción del ciclo de cocción, no se hubieran podido llevar a cabo si en su momento no se hubiesen desarrollado los esmaltes apropiados.

Análogamente, el elevado grado de utilización que han conseguido las baldosas cerámicas esmaltadas en pavimento y en revestimiento tampoco sería el actual si las características técnicas y estéticas de la superficie vidriada no fueran las apropiadas para los diferentes usos.

Para conseguir estos objetivos ha sido necesario desarrollar nuevas fritas y esmaltes, mejorar sus procesos de fabricación, incorporar a la línea de esmaltado nuevas técnicas y equipos de aplicación y establecer sistemas de control cada vez más rigurosos, tanto en lo que se refiere a las materias primas como al proceso de fabricación.

En esta exposición, tras poner de manifiesto la íntima relación entre las características de la superficie vidriada y el proceso de fabricación, se analizan y discuten los diferentes tipos de esmaltes, sus procesos de elaboración y las técnicas de esmaltado así como su evolución durante los últimos años. Se proponen dos líneas de actuación para el desarrollo de nuevos esmaltes y se describen algunas técnicas de recubrimiento de superficies actualmente utilizadas en otros sectores.

2.- RELACION ENTRE LAS CARACTERISTICAS DE LA SUPERFICIE VIDRIADA Y SU PROCESO DE FABRICACION.

Las propiedades de una superficie vidriada, al igual que las de cualquier producto cerámico, dependen, además de las características físico-químicas de los materiales de partida, del desarrollo de cada una de las etapas que intervienen en su proceso de fabricación (Figura 1). En efecto, se ha demostrado reiteradamente que la incorrecta realización de cualquiera de las etapas del proceso (fritado, molienda, etc.) afecta no solo al desarrollo de las posteriores (esmaltado y cocción), sino también a las características de cada producto intermedio (porosidad, permeabilidad de la capa de esmalte seco) y a las del producto final (porosidad interna, etc.). En consecuencia, la fabricación de azulejos debe considerarse como un conjunto de etapas interconectadas que progresivamente van transformando unas materias primas en un producto acabado. Este axioma básico del proceso de fabricación de materiales cerámicos se traduce en una serie de consideraciones más concretas de gran interés:

- i) La alteración, voluntaria o fortuita, de cualquier variable del proceso que modifique las características del material resultante de una operación (frita, suspensión, capa de esmalte aplicado, etc.) alterará el desarrollo de las etapas posteriores y muy probablemente las características del producto acabado.
- ii) Todas las variables de operación del proceso deben ser estrictamente controladas puesto que todas influyen sobre las características del producto acabado.
- iii) Una superficie vidriada de buena calidad solo puede conseguirse partiendo de una formulación adecuada y realizando correctamente cada una de las etapas según un plan preestablecido.

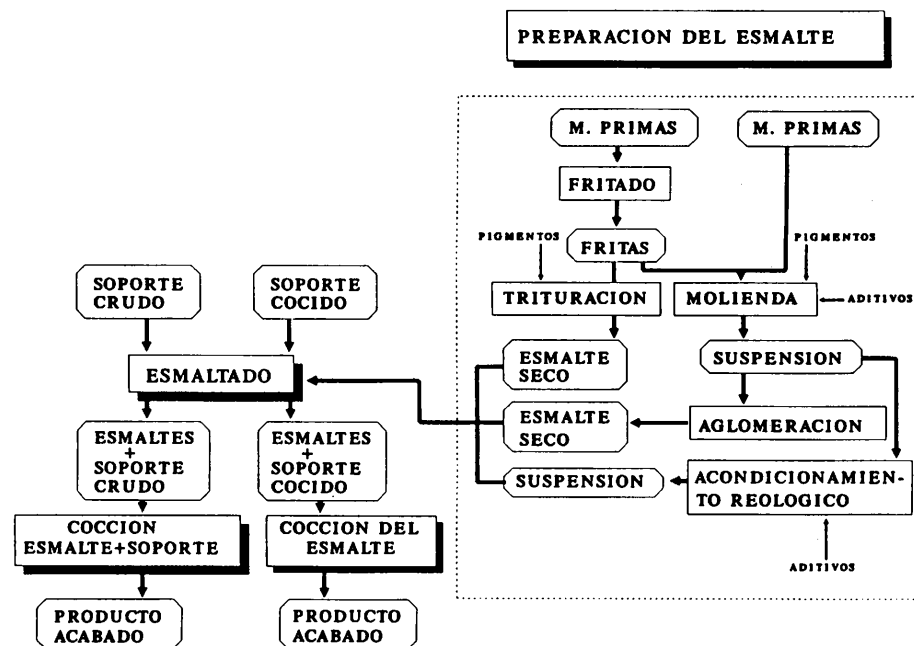


Figura 1.- Diagrama del proceso de fabricación de pavimentos y revestimientos esmaltados.

3.- ESMALTES DE PAVIMENTO Y REVESTIMIENTO.

3.1.- Consideraciones sobre su formulación.

El material que durante la operación de esmaltado se aplica, en una o varias capas sucesivas, sobre un soporte, crudo o cocido, está constituido por varios componentes (fritas, aditivos, etc.), cada uno de los cuales tiene una misión concreta bien para la correcta realización de una o varias de las etapas del proceso, bien para conferir determinadas características técnicas y estéticas a la superficie acabada. La selección de estos componentes y la proporción en la que intervienen en la formulación de cada una de las capas que se aplican debe realizarse, por lo tanto, teniendo en cuenta ambas finalidades.

La optimización de una formulación resulta a menudo complicada debido a que muchos de los componentes que mejoran algunas de las características del producto (brillo, textura, etc.) resultan perjudiciales para otras (dureza, resistencia a los ácidos). En consecuencia, la formulación óptima es aquella que se comporta más adecuadamente a lo largo de todo el proceso de fabricación y confiere al vidriado resultante las características técnicas y estéticas requeridas.

3.1.1.- Características que determinan la composición de un vidriado.

Entre los requisitos (Figura 2) más importantes que debe cumplir una formulación pueden destacarse los siguientes:

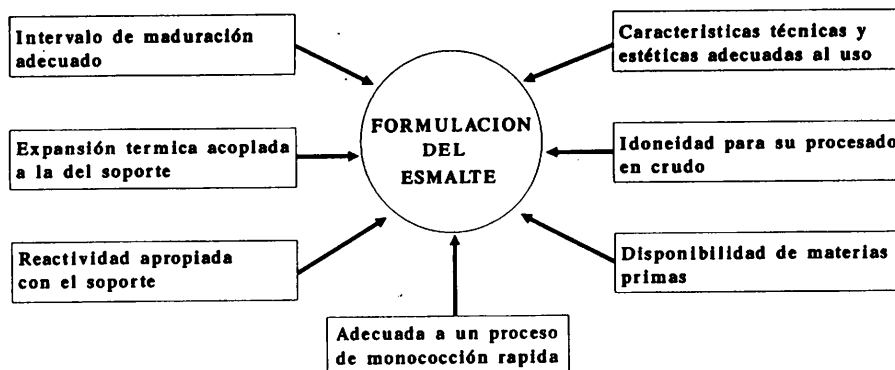


Figura 2.- Requisitos que determinan la composición de un esmalte.

i) Intervalo de maduración adecuado.

Durante la cocción del esmalte se desarrollan una serie de transformaciones físicas (sinterización, transformaciones de fase) y reacciones químicas (disolución de componentes, separación de fases inmiscibles, cristalizaciones) que determinan las propiedades técnicas y el aspecto de la superficie vidriada. Para que la superficie vidriada posea las características deseadas no solo es imprescindible que a las temperaturas y ciclos de cocción utilizados la porosidad del vidriado sea mínima y que las transformaciones antes citadas se produzcan en la extensión requerida, sino también que todas las propiedades del vidriado apenas se modifiquen al alterar ligeramente la temperatura de cocción. Esto se traduce en que los valores de la viscosidad, tensión superficial y cantidad de la fase líquida a la temperatura de cocción sean los adecuados y que su variación con esta variable sea pequeña (1)(2).

ii) Expansión térmica adecuada.

Si las curvas de expansión térmica del vidriado y soporte cocidos son bastante diferentes, durante el enfriamiento de la pieza en el horno se desarrollan tensiones entre ambas capas que se traducirán en curvaturas o incluso en cuarteos y desconchados del vidriado. Debido a que los vidriados cerámicos son más resistentes a los esfuerzos de compresión que a los de tracción, se suelen emplear vidriados que posean coeficientes de expansión térmica ligeramente inferiores a los del soporte, para que de esta forma el vidriado quede sometido a un esfuerzo de compresión. Además, en este caso, se retarda o incluso se anula la posible aparición del cuarteo diferido, provocado por expansión por humedad del soporte y/o por la contracción que experimenta la capa de mortero en contacto con el azulejo vidriado (3).

iii) Reactividad apropiada con el soporte.

Durante la cocción, el esmalte debe reaccionar con la superficie del soporte (o con el engobe y este último con el soporte) para lograr una capa intermedia de unión (4). Dicha interacción es imprescindible para evitar cuarteos y desconchados. Sin embargo, una excesiva reactividad entre ambas capas puede deteriorar la calidad del recubrimiento.

iv) Idoneidad para el procesado en crudo.

Para conseguir suspensiones estables con las características reológicas que requiere cada tipo de aplicación y para que la capa que se va formando durante el esmaltado tenga las propiedades adecuadas (adhesión, permeabilidad, porosidad, etc.) es imprescindible, además del uso de los correspondientes aditivos reológicos, que la relación plásticos (arcillas, caolines)/desgrasantes sea idónea. Además, tanto los componentes fritos como los no fritos deben ser totalmente insolubles en agua. La solubilidad en agua, aun en escasa extensión, altera considerablemente las condiciones reológicas de la suspensión y, con ello, su comportamiento durante el esmaltado y la cocción.

v) Características técnicas y estéticas.

El aspecto (brillo, mate, opaco, transparente) y las propiedades técnicas de la superficie vidriada son características que, aunque están afectadas por las etapas de aplicación y cocción del esmalte, dependen considerablemente de la composición de partida.

Estas características son, en definitiva, las que determinan las prestaciones de una superficie vidriada para los diferentes usos (Figura 3).

vi) Disponibilidad de materias primas.

El coste de las materias primas que se utilizan para la elaboración de los esmaltes no debe ser elevado para que el producto resulte competitivo. Además, es imprescindible una homogeneidad y continuidad en la calidad y en el suministro de las materias primas.

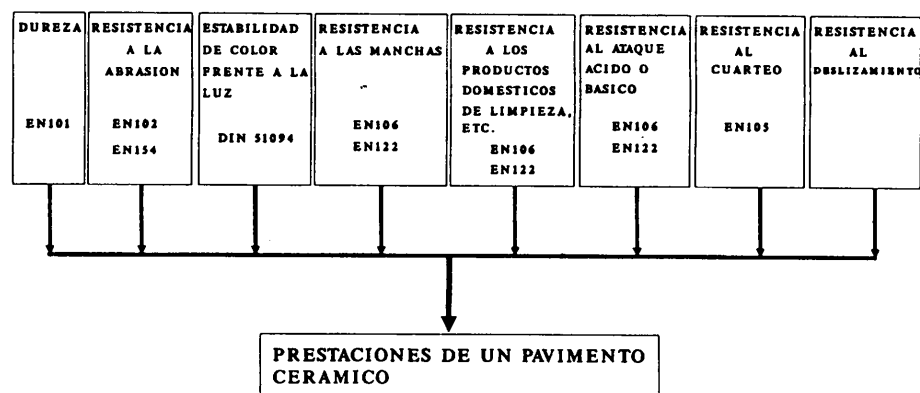


Figura 3.- Características de la superficie vidriada que definen las prestaciones de un pavimento cerámico.

vii) Adecuación a un proceso de monococción rápida.

Para que la superficie esmaltada no resulte deteriorada por pinchados provocados por desprendimientos gaseosos procedentes del soporte y para facilitar la oxidación interna de las piezas, y evitar con ello el defecto de corazón negro (5)(6), el vidriado debe de impermeabilizar la superficie del soporte (temperatura de sellado) a temperaturas a las que las reacciones de descomposición de los minerales arcillosos y carbonatos y de oxidación de la pieza se hayan completado.

Al comparar los termogramas (Figura 4) de un soporte de bicocción cocido y saturado de humedad, de uno de monococción de baja porosidad y de otro de monococción porosa se aprecia que, a excepción del soporte previamente cocido, los restantes presentan desprendimientos gaseosos a temperaturas elevadas. En efecto, la descomposición de los carbonatos en el soporte de monococción porosa no se completa hasta temperaturas próximas a los 900°C y en la composición de gres sobre los 800°C.

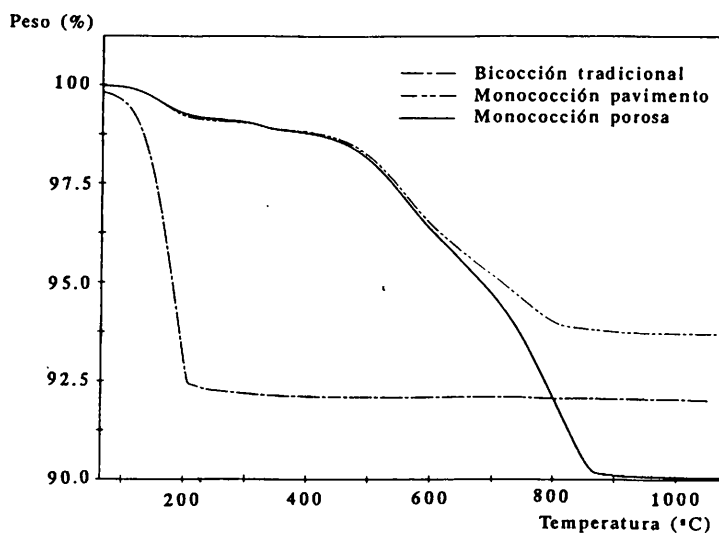


Figura 4.- Termogramas de diferentes soportes.

3.1.2.- Efecto de la composición sobre las propiedades del vidriado.

Un análisis y discusión exhaustivos de la influencia que ejerce cada uno de los óxidos que interviene en la composición de un vidriado sobre el comportamiento de este último durante la cocción o sobre las características del producto acabado (dureza, expansión térmica, etc.) sería largo y tedioso, por lo que no tiene objeto en esta exposición. Incluso en el caso más favorable de que los esmaltes fuesen fritados, el análisis sería complicado y debería realizarse agrupándolos por familias de composición similar, ya que, en general, el efecto que ejerce cada óxido sobre algunas de las

propiedades antes citadas depende, entre otros factores, de la composición global del sistema. Obviamente, si el esmalte no está fritado, además de las limitaciones anteriores, otros factores tales como la naturaleza mineralógica de los componentes y sus características físicas (tamaño de partícula, etc.) complican aun más este análisis.

No obstante, con vistas a analizar las composiciones de esmalte y su evolución, a continuación se describe muy escuetamente el efecto de ciertos óxidos fundentes, que son o han sido muy utilizados en esmaltes, sobre alguna de las propiedades del vidriado.

En la Figura 5 se ha representado, para un esmalte fritado de alto contenido en SiO_2 , el efecto que ejerce la sustitución de un 10% de sílice por un óxido fundente, sobre la variación de la viscosidad en fundido con la temperatura. Las curvas de esta figura se han estimado mediante la correlación de Bremond (7).

Se comprueba que, aunque la sustitución de sílice por cualquiera de estos óxidos reduce la temperatura a la que el vidriado madura ($\log \eta = 3-4$), la variación de la viscosidad con la temperatura, de la cual depende considerablemente el comportamiento del vidriado durante su cocción, varía de un óxido a otro. En efecto, se observa que mientras que la sustitución de sílice por óxidos alcalinos y PbO reduce la viscosidad del vidriado original en todo el intervalo de temperatura (el comportamiento del B_2O_3 es similar), el CaO y el ZnO solo la disminuyen a temperaturas próximas a la de maduración del vidriado, aumentándola a bajas temperaturas. El reducido intervalo de fusión que poseen los vidriados con alta proporción de CaO y ZnO , con temperaturas de sellado elevadas y temperaturas de maduración similares a las de los vidrios con alto contenido en B_2O_3 , Na_2O , K_2O y PbO , es la razón fundamental que justifica el empleo de estos vidriados para monococción porosa, como se verá posteriormente.

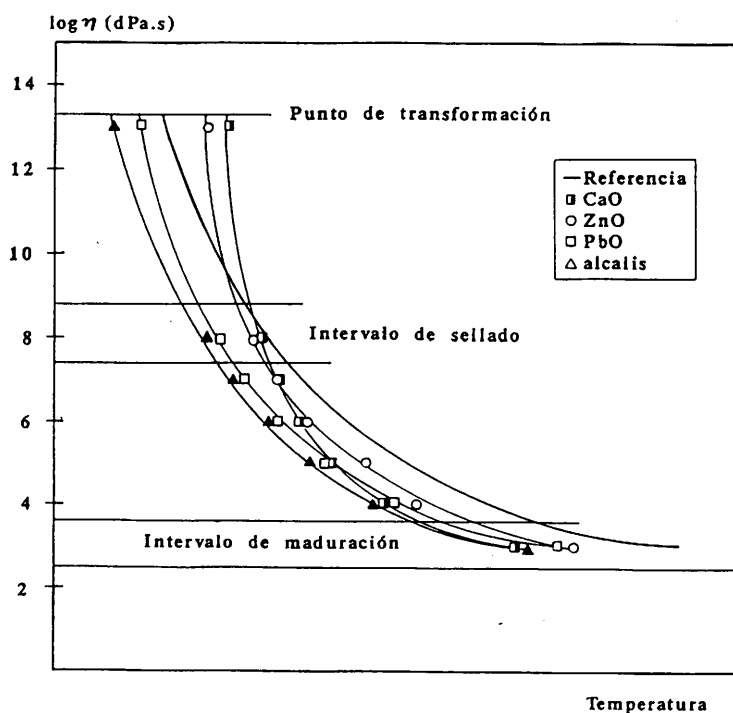


Figura 5.- Variación de la viscosidad de un vidrio con la temperatura. Efecto de algunos óxidos fundentes.

El efecto que ejercen los óxidos anteriormente mencionados sobre el coeficiente de expansión térmica (α), módulo de elasticidad (E), índice de refracción (n) y tensión superficial en fundido (σ) se puede deducir de la Tabla 1. En ésta se detallan los factores con que cada óxido contribuye a cada una de las propiedades antes mencionadas, admitiendo que éstas puedan considerarse aditivas. Esta suposición ha sido comprobada experimentalmente, dentro de ciertos límites, para esmaltes de naturaleza exclusivamente vítrea (8)(9).

En lo que respecta a otras propiedades del vidriado como dureza o resistencia química, aunque está perfectamente claro que una sustitución de un óxido formador (SiO_2 , Al_2O_3) o de un óxido estabilizador de red (ZrO_2 , TiO_2) por cualquiera de los óxidos fundentes antes mencionados empeora estas propiedades de los vidriados, establecer comparaciones entre cada uno de ellos resulta extremadamente complicado. No obstante, en términos generales se admite que los vidriados de alto contenido en plomo son más blandos que los formulados con alcalinos y éstos, a su vez, son de menor dureza que los que contienen como fundentes óxidos alcalinotérreos y ZnO (10). El comportamiento frente a los ácidos que cabe esperar para estos vidriados es muy similar al descrito anteriormente (11).

Tabla 1.- Factores aditivos para el cálculo de propiedades de vidriados.

Oxido	$\alpha_i \times 10^4 (^{\circ}\text{C}^{-1})$	$E_i(\text{Kbar})$	$\sigma_i(\text{mN/m})$	$n_i \times 10^4$
PbO	13.00	4.6	1.2	0.0179
CaO	16.67	7.0	4.8	0.0177
ZnO	6.00	5.2	4.7	0.0168
Na_2O	33.33	6.1	1.5	0.0159
K_2O	28.33	4.0	0.1	0.0155
B_2O_3	0.33	---	0.8	-----

$$\alpha = \sum \alpha_i \cdot p_i \text{ --- Rango } 20-100^{\circ}\text{C} \text{ --- Winkelmann-Schott}$$

$$E = \sum E_i \cdot p_i \text{ --- Winkelmann-Schott}$$

$$\sigma = \sum \sigma_i \cdot p_i \text{ --- a } T=900^{\circ}\text{C} \text{ --- Dietzel}$$

$$n = \sum n_i \cdot p_i \text{ --- Dietzel}$$

$$p_i \text{ --- \% en peso}$$

Al comparar el efecto que ejerce cada uno de los óxidos sobre las características que se han analizado se comprueba que, en general, aquellos cuya introducción en la composición del vidriado está justificada porque mejoran bien su comportamiento durante la fusión o bien alguna de las propiedades finales resultan, por contra, perjudiciales para otras. En consecuencia, para la formulación de un vidriado se recurre a soluciones de compromiso que optimicen globalmente el comportamiento del esmalte durante su procesado y las propiedades del producto resultante, siendo para ello necesario utilizar a menudo mezclas complejas de óxidos.

3.2.- Composiciones.

El alto grado de diversificación, tanto estético como técnico, que progresivamente ha ido alcanzando la superficie vidriada de los pavimentos y revestimientos, las distintas técnicas de cocción que se han ido implantando, junto con la necesidad de adaptar cada vidriado a la composición y variables de fabricación de cada soporte, son las causas que justifican la elevada cantidad de composiciones que se formulan.

Por ello, se ha considerado más apropiado a la hora de analizar y discutir las composiciones y su evolución, hacerlo de forma generalizada, clasificando los esmaltes por grupos basados en el proceso de cocción a que van a ser sometidos y en el uso a que se destine el producto acabado. Así pues en lo sucesivo nos referiremos a:

- Esmaltes para revestimiento por monococción.
- Esmaltes para revestimiento por bicocción tradicional.
- Esmaltes para revestimiento por bicocción rápida.
- Esmaltes para pavimento por monococción rápida.

Por otra parte, aunque la mayoría de las superficies vidriadas se consiguen mediante la aplicación (en seco, en húmedo o mediante serigrafía) de diferentes materiales, en este apartado nos referiremos fundamentalmente a la composición del denominado esmalte base o capa base, generalmente aplicado por vía húmeda. Para ello, no solo se ha tenido en cuenta que dicha capa es la mayoritaria, sino también que a partir de una misma base, combinando o modificando las restantes aplicaciones, se obtienen diferentes vidriados.

Asimismo, dentro de cada grupo de esmaltes, por razones de brevedad, nos referiremos generalmente a las bases que son o han sido más utilizadas.

3.2.1.- Esmaltes de revestimiento.

Las bases más empleadas para conseguir estos vidriados han sido y aún siguen siendo los esmaltes transparentes (cristalinos) y los opacos (blanco fundamentalmente), ambos brillantes. En la actualidad, alrededor del 90% de los vidriados de revestimiento que se fabrican se elaboran aplicando serigrafías sobre estas bases. Estos esmaltes están compuestos por una o varias fritas a las que se añaden los aditivos necesarios para su puesta en suspensión y posterior aplicación, generalmente a campana.

3.2.1.1.- Esmaltes de revestimiento por bicocción tradicional.

En un principio se utilizaron fundamentalmente fritas de alto contenido en plomo debido, por una parte, a que este óxido ya venía utilizándose desde la antigüedad (12) y, por otra, a las ventajas (Tabla 2) que éste presentaba respecto a los otros fundentes para conseguir vidriados en los que la dureza no es una característica fundamental y que se cuecen a bajas temperaturas (aprox. 950°C) siguiendo ciclos lentos.

Tabla 2.- Ventajas y desventajas del óxido de plomo frente a otros fundentes.

Ventajas	Desventajas.
- Fundente enérgico, similar a los alcalinos pero aporta a los vidriados una expansión térmica menor. - Imparte a los vidriados un amplio intervalo de maduración. - Confiere al vidriado una tensión superficial baja y un alto índice de refracción, lo que favorece la estirada, el brillo y rendimiento del color de la superficie esmaltada. - Reduce la tendencia a la cristalización superficial de los vidriados.	- Volatilidad elevada a temperaturas superiores a 1150°C. - Disminuye la dureza de los vidriados. - Los vidriados son altamente solubles en medio ácido. - Toxicidad de las materias primas y algunas fritas.

Entre las fritas de más alto contenido en plomo es necesario resaltar los silicatos y borosilicatos de plomo (Figuras 6 y 7). Estas, debido a su elevada reactividad (son las fritas más fundentes), han sido ampliamente utilizadas durante la década de los 70 para lograr efectos decorativos tales como las "serigrafías reactivas", "azul eléctrico", "efecto pergamino".

Progresivamente, se ha tendido a reducir el contenido en plomo en los vidriados, debido fundamentalmente a su toxicidad, sustituyendo este fundente por óxidos de boro, alcalinos y alcalinotérreos. En las Figuras 8 y 9 se ha representado el intervalo de composiciones de las fritas transparentes, con y sin plomo, que actualmente se emplean como esmalte base para revestimiento.

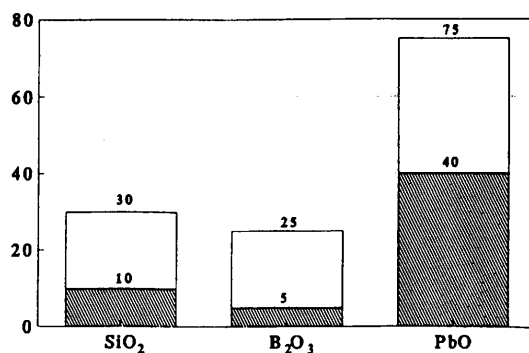


Figura 6.- Fritas de borosilicato de plomo. Intervalo de composiciones (% en peso).

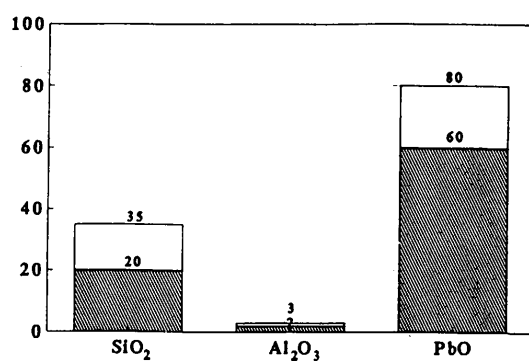


Figura 7.- Fritas de silicato de plomo. Intervalo de composiciones (% en peso).

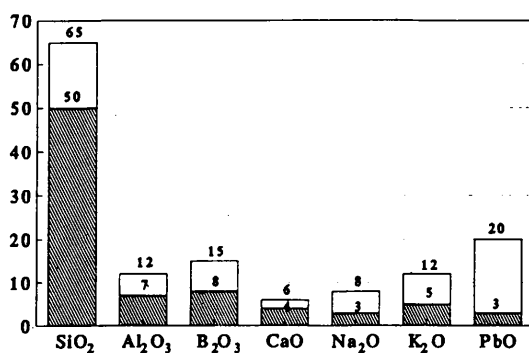


Figura 8.- Cristalinas borácicas con óxido de plomo. Intervalo de composiciones (% en peso).

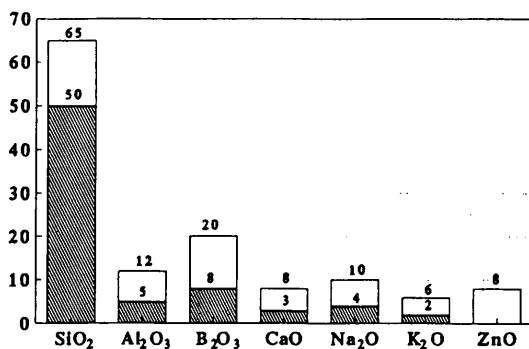


Figura 9.- Fritas transparentes sin plomo. Intervalo de composiciones (% en peso).

Los esmaltes opacos, que fueron los más utilizados en décadas anteriores (13)(14), se siguen obteniendo desde los años 60 mediante fritas de circonio. Su intervalo de composiciones es similar al de las fritas transparentes antes mencionadas, con un contenido en óxido de circonio comprendido entre el 8 y el 14% en peso. La opacidad se consigue durante la cocción del vidriado, principalmente por cristalización de silicato de circonio que previamente se ha disuelto en la frita durante la fusión (12). Las fritas de circonio sustituyeron totalmente tanto a los esmaltes opacos que se obtenían adicionando en molienda óxido de estaño a las fritas transparentes (13), como a los que se conseguían a partir de fritas con alto contenido en arsénico y flúor (14).

3.2.1.2.- Esmaltes de revestimiento por bicocción rápida.

Estos esmaltes, al cocerse con ciclos de cocción tan reducidos (30-50 min.), disponen de periodos de maduración extremadamente cortos (2-4 min.). En consecuencia, las fritas que se utilizan deben reblandecer a temperaturas moderadas y presentar bajas viscosidades en fundido a la temperatura máxima de cocción (aprox. 1050°C). Para conseguir estos objetivos se utilizaron, en un principio, como fundentes mayoritarios óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O) y B_2O_3 . Más recientemente se ha tendido a incrementar la proporción de óxidos alcalinotérreos (fundamentalmente CaO) y de ZnO a expensas de los óxidos alcalinos (principalmente del Na_2O).

En la Figura 10 se representa el intervalo de composiciones de fritas transparentes de bicocción rápida (cristalinas) que se utilizan actualmente. Para conseguir esmaltes opacos se emplean también fritas de composición muy similar a las transparentes, con porcentajes en óxidos de circonio comprendidos entre el 8 y el 14%.

3.2.1.3.- Esmaltes de revestimiento por monococción.

Como ya se ha indicado anteriormente (apartado 3.1.1), el desprendimiento de CO_2 procedente de la descomposición de los carbonatos del soporte durante la cocción rápida, implica que la temperatura a la que el vidriado en crudo impermeabiliza al soporte (temperatura de sellado) sea superior a la que se completa dicha reacción y que la fusión y maduración de la frita se realice en un periodo de tiempo extremadamente reducido.

Para cumplir ambos requisitos es imprescindible utilizar como fundentes mayoritarios óxidos alcalinotérreos (principalmente CaO) y ZnO en proporciones elevadas ya que, como se ha visto anteriormente, su introducción en la formulación de una frita, además de aumentar su temperatura de sellado, le proporciona una viscosidad lo suficientemente baja a la temperatura de cocción para que la maduración se complete rápidamente (Figura 11). Obviamente, el porcentaje de óxidos alcalinos y de B_2O_3 en este tipo de fritas debe ser menor que en las de bicocción rápida y bicocción tradicional, debido a que estos fundentes, al igual que el PbO , disminuyen la temperatura de sellado.

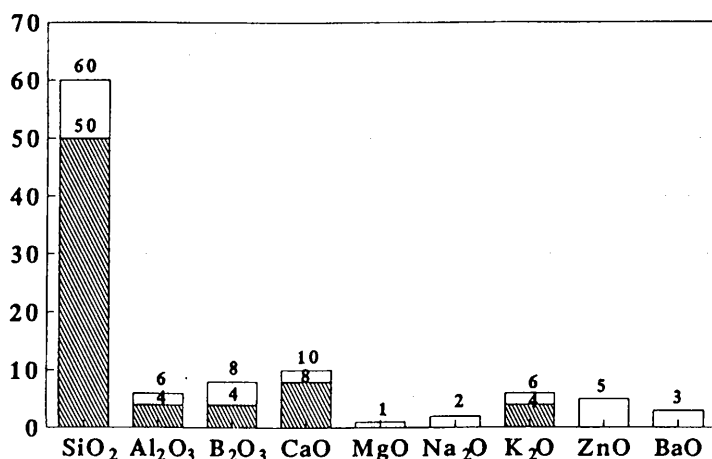


Figura 10.- Cristalinidad de bicocción rápida. Intervalo de composiciones (% en peso).

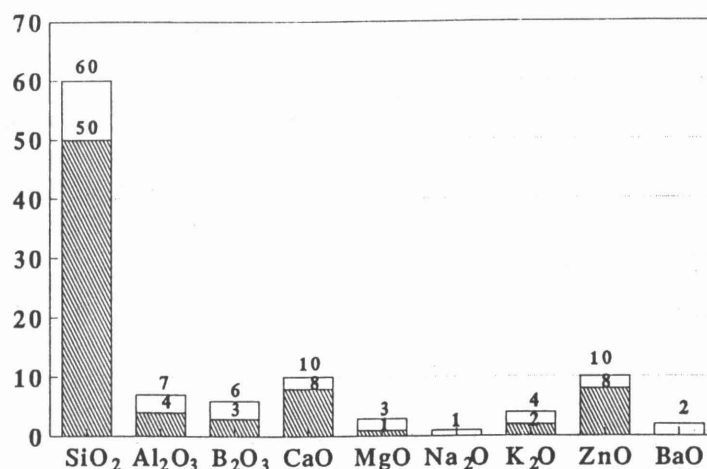


Figura 11.- Cristalinidad de monococción porosa. Intervalo de composiciones (% en peso).

En la Figura 12 se representa el diagrama de fusión de una frita de monococción porosa (M) y de una de bicocción tradicional (B). Se comprueba que, aunque a la máxima temperatura ensayada las dos fritas presenten la misma fluidez, el intervalo de fusión de la de monococción porosa es mucho más reducido.

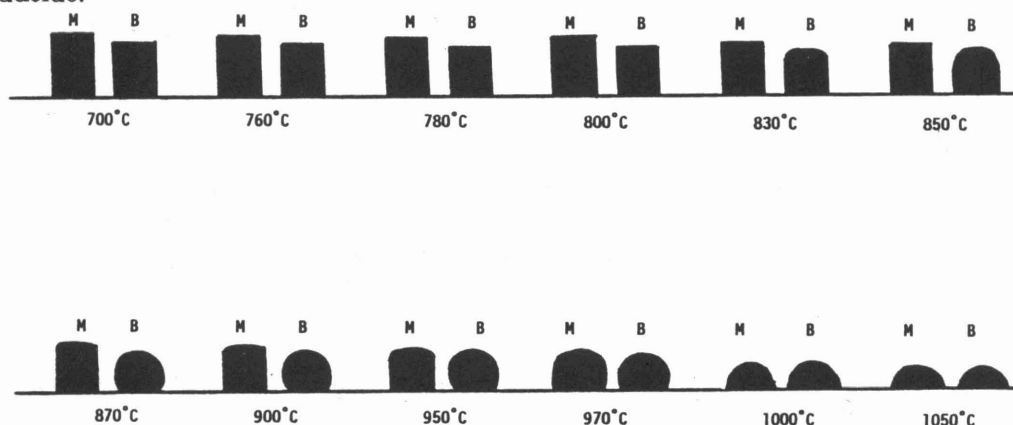
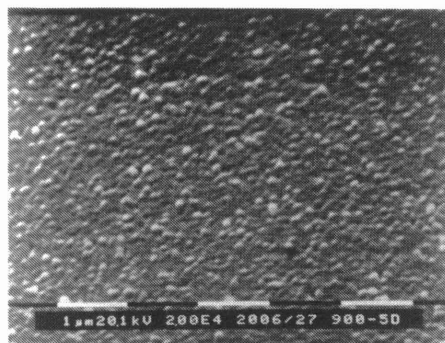


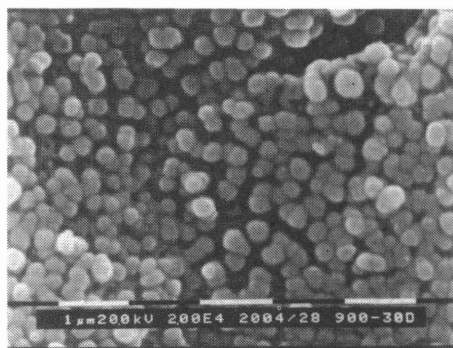
Figura 12.- Diagramas de fusión de un esmalte de bicocción tradicional (B) y de uno de monococción porosa (M).

Uno de los principales inconvenientes del empleo de estas composiciones para obtener vidriados transparentes deriva de la tendencia que tienen estos sistemas vítreos a separarse en líquidos inmiscibles durante su cocción, lo que puede ocasionar problemas de tonos en el producto acabado (15).

En efecto, al estudiar la evolución de las coordenadas cromáticas de vidriados de diferente composición modificando el ciclo térmico de enfriamiento, se ha comprobado que, en todos los casos, los citados cambios de coloración van asociados a un crecimiento y/o coalescencia de fases inmiscibles separadas por nucleación. Asimismo se ha comprobado que la coloración del vidriado final depende considerablemente del ciclo térmico empleado (Figura 13).



Tratamiento térmico. 10 min. a 1050°C. Transparente



Tratamiento térmico: 10 min. a 875°C. Tonalidad azul.

Figura 13.- Microestructura de un vidriado de monococción porosa con inmiscibilidad líquida.

Además, al determinar la influencia que ejerce la composición de las fritas sobre la velocidad a la que se desarrolla la citada transformación y sobre la coloración resultante del vidriado se ha podido constatar que, aunque se ha logrado desarrollar fritas que presenten poca tendencia a cambiar de coloración por pequeñas alteraciones del ciclo de enfriamiento, ligeras variaciones de la composición de la frita alteran considerablemente este comportamiento.

Lo anteriormente citado es un claro exponente de que para conseguir buenos vidriados por monococción porosa es imprescindible establecer sistemas de control aún más estrictos de los que se necesitan utilizando otras técnicas de cocción. Dicho control debe aplicarse no solo en la elaboración de la frita sino también en la aplicación y cocción del esmalte. En efecto, en muchas ocasiones el desarrollo de estas dos últimas etapas es incluso más determinante sobre la calidad del producto final que las características de la propia frita.

En lo que respecta a los vidriados opacos de monococción porosa, se ha comprobado que, a igualdad de contenido en óxido de circonio en su formulación, suelen ser más opacos que los que resultan del empleo de otras composiciones con menor proporción de óxidos alcalinotérreos y ZnO. Este aumento de la opacidad con el incremento en la composición de los citados óxidos se debe a la separación de fases líquidas inmiscibles que se desarrolla durante la cocción de estos sistemas vítreos (Figura 14).

Por otra parte, conviene señalar que el desarrollo muy reciente de este tipo de fritas ha repercutido posiblemente en la formulación de otros vidriados tanto de revestimiento como de pavimento.

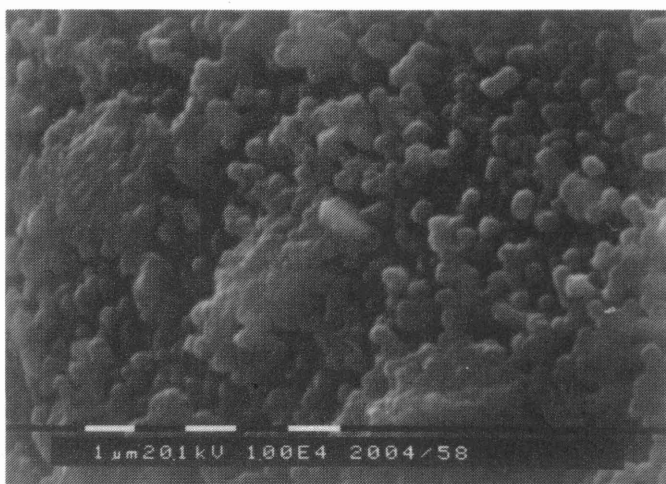


Figura 14.- Vidriado opaco de monococción porosa.

3.2.2.- Esmaltes de pavimento por monococción.

Como ya se ha indicado anteriormente, las características de la superficie vidriada (Figura 3) determinan las prestaciones de un pavimento cerámico para su utilización en diferentes ambientes, en función del deterioro superficial que sufre. En consecuencia se han desarrollado, y aún siguen desarrollándose, vidriados con propiedades mecánicas y químicas que, aunque son superiores a las requeridas para los de revestimiento, son muy diferentes de un vidriado a otro.

En general, estos vidriados se obtienen aplicando diferentes capas de material por vía húmeda (goteados, pulverizados, serigrafías) o por vía seca (granillas, aglomerados) sobre un esmalte base blanco y opaco. Otros están constituidos prácticamente por un esmalte base de color y textura variables (mate, satinado, granular, rústico, semibrillante) según su formulación. En ambos casos la superficie del vidriado nunca presenta un brillo especular, ya que cualquier otra textura es más adecuada para conseguir las características que requieren estos vidriados (resistencia a la abrasión, al rayado, al deslizamiento, etc.).

Desde un principio, en la formulación de un esmalte base se emplean fritas de diferente naturaleza en proporción variable (del 30 al 60%) y otros componentes no fritos de naturaleza y características muy distintas según la textura y propiedades del vidriado que se desea obtener.

Algunos de estos componentes no fritos, como los feldespatos, las nefelinas y el óxido de cinc, contribuyen junto con las fritas a formar la matriz vítrea del esmalte. En cambio, otros, como el silicato de circonio y el corindón, apenas se disuelven en la fase vítrea, mejoran dentro de ciertos límites la resistencia a la abrasión del vidriado y además opacifican (ZrSiO_4) o actúan como matificantes (Al_2O_3).

Otros componentes que se introducen frecuentemente en estos vidriados son la anatasa, que además de ser un matificante ejerce un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas y químicas del vidriado, y minerales portadores de óxidos alcalinotérreos (wollastonita y carbonatos de calcio y/o magnesio) que actúan como matificantes y también contribuyen a formar parte de la matriz vítrea.

La tendencia más general que se ha seguido en la elaboración de estos vidriados se resume en lo siguiente:

- Reducción del número de bases, lo que simplifica la elaboración del vidriado.
- Introducción en la formulación del esmalte base de las fritas que se han ido desarrollando (bicocción rápida, monococción) y aumento del contenido en fritas, lo que mejora las propiedades del vidriado.
- Incorporación de nuevas técnicas de decoración (aplicaciones en seco).
- Diversificación en el producto, adecuándolo cada vez más al uso a que va destinado.

En lo referente a este último aspecto, aunque en la actualidad ya se dispone de vidriados de altas prestaciones mecánicas (resistencia a la abrasión y dureza elevadas), hay una clara tendencia a conseguir nuevos vidriados que presenten una superficie más lisa que los anteriores y que se comporten adecuadamente durante su uso en zonas de tránsito elevado.

Para alcanzar este objetivo los vidriados deben estar exentos de porosidad (interna y externa) y contener una alta proporción de microcristales de elevada dureza fuertemente unidos (sin tensiones de origen mecánico o térmico) a una matriz vítrea también dura y resistente. En la actualidad nuestro Instituto está realizando investigaciones en esta dirección, mediante proyectos tanto estatales como concertados con empresas, y los resultados que se van obteniendo son muy prometedores.

3.3.- Consumo específico.

A partir de la evolución que ha experimentado la producción de baldosas esmaltadas en España (Figura 15) se puede analizar la tendencia que ha seguido el consumo de cada uno de los tipos de esmalte anteriormente descritos.

En líneas generales se observa un aumento progresivo en la producción de pavimento y revestimiento por monococción desde la implantación de esta tecnología. No obstante, en 1990 el incremento de la producción de pavimento fue mucho más reducido que el de revestimiento por monococción porosa.

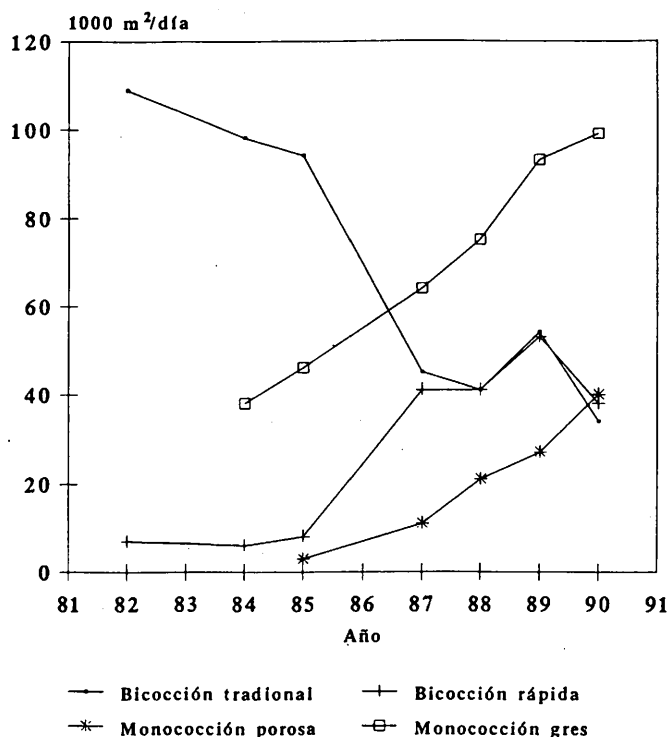


Figura 15.- Evolución de la producción de baldosas cerámicas en España (Según ASCER).

La producción de revestimiento por bicocción tradicional, que ya había sufrido una reducción considerable con la implantación de la bicocción rápida y la monococción porosa, tras un aumento puntual en 1989, experimenta un claro retroceso.

En lo que respecta a la producción de revestimiento por bicocción rápida se observa que desde 1988 su evolución es paralela a la de revestimiento tradicional.

3.4.- Algunas consideraciones sobre el desarrollo de nuevos esmaltes y sobre la mejora de los actuales.

El aumento espectacular que está experimentando durante los últimos años la investigación, el desarrollo y la fabricación de nuevos materiales de naturaleza exclusivamente vítrea o vitrocrystalina, con propiedades mecánicas, químicas y ópticas excelentes (16)(17), debe repercutir positivamente en el campo de los esmaltes cerámicos.

En un principio la aplicación inmediata, tanto de las tecnologías de fabricación como de las composiciones empleadas en la elaboración de estos materiales, no puede llevarse a cabo directamente (por razones económicas o técnicas) para la producción de esmaltes. No obstante, se ha comprobado que alguno de estos procedimientos, como la elaboración de vitrocerámicos y/o ciertos sistemas vítreos con gran tendencia a cristalizar, pueden utilizarse, convenientemente adaptados, para conseguir buenos vidriados de pavimento (18)(19).

Por otra parte, los conocimientos que se han ido generando para la elaboración de estos materiales vítreos o vitrocrystalinos más avanzados, deben ser aprovechados para el desarrollo de nuevos vidriados y/o para mejorar los actuales. En esta línea de actuación deben encuadrarse las metodologías de estudio, las técnicas experimentales y los conocimientos de que actualmente se dispone acerca de transformaciones tan importantes como la separación de fases, la nucleación, el crecimiento cristalino, etc.

Un buen ejemplo de lo anteriormente expuesto es el estudio realizado sobre la separación de fases en vidriados de monococción porosa (15).

La incorporación de técnicas experimentales (rugosímetro) reservadas a otros materiales, para el estudio de la variación que experimenta la textura superficial de un vidriado cuando se abrasiona, también debe de encuadrarse dentro de esta línea de actuación (20).

En resumen, la adaptación de las composiciones y/o procedimientos de fabricación de materiales vítreos y vitrocrystalinos especiales y el aprovechamiento de los conocimientos que se han generado para su elaboración son dos líneas de trabajo muy prometedoras para el desarrollo de nuevos esmaltes y para mejorar los actuales.

4.- FABRICACION DE FRITAS Y ESMALTES.

La elaboración de fritas, pigmentos cerámicos y esmaltes a comienzos de este siglo se realizaba en la propia empresa que fabricaba los azulejos. En la década de los 40 esta situación había cambiado sustancialmente, ya que, de una producción que en 1946 ascendía a más de 3700 Tm/año, el 35% se fabricaba por empresas especializadas. Esta tendencia fue en aumento y motivó la creación de un potente sector industrial que en 1969 produjo más de 45000 Tm. No obstante, aún existían algunas fábricas de azulejos que elaboraban sus propias fritas y esmaltes (14). En la actualidad todas las fritas y pigmentos se fabrican en empresas destinadas exclusivamente a este fin. Únicamente algunas fábricas de azulejos obtienen sus propios esmaltes a partir de fritas y pigmentos ya elaborados. La importancia económica que ha alcanzado en la última década el sector de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos queda reflejado en la Figura 16.

4.1.- El proceso de fabricación de fritas.

4.1.1.- Razones que justifican el empleo de fritas.

La razón fundamental de la operación de fritado es convertir los componentes solubles en agua de una composición en un vidrio insoluble mediante fusión con otros componentes. Ahora bien, los esmaltes fritados conllevan ciertas ventajas sobre los no fritados que justifican, por un lado, que en revestimiento únicamente se utilicen éstos y, por otro, la tendencia a incrementar el contenido en fritas en esmaltes de pavimento. Las razones más importantes son las siguientes (21):

- i) Permite el empleo de PbO en la composición, ya que su solubilidad y, por tanto, su toxicidad, se reduce a valores mínimos, si se utiliza en fritas de composición adecuada.
- ii) A igualdad de composición, los vidriados fritados funden y maduran a temperaturas y/o tiempos de cocción más bajos que los que no lo están y, además, confieren al producto acabado una textura superficial más lisa y brillante.
- iii) La operación de fritado, al reducir la temperatura y/o tiempo de cocción de los vidriados, posibilita el empleo de composiciones con contenidos en SiO_2 y Al_2O_3 más altos. Esto permite obtener vidriados con propiedades mecánicas y químicas superiores.
- iv) Los vidriados que se obtienen a partir de fritas que contienen ZrO_2 en su composición son de mejor calidad y más opacos que los que se consiguen adicionando una cantidad equivalente de silicato de circonio durante la molienda del esmalte.

- v) Reduce la tendencia a la sedimentación y/o segregación que presentan los vidriados crudos que contienen ingredientes de tamaños de partícula y densidades muy diferentes.

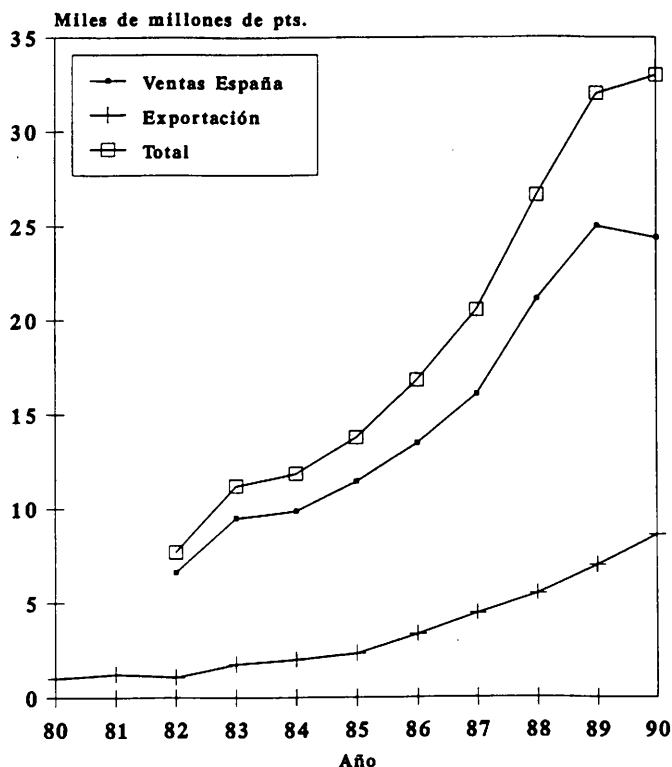


Figura 16.- Subsector español de fritas, esmaltes y colores cerámicos. Evolución de ventas (Según ANFFECC).

4.1.2.- Materias primas.

Para la fabricación de fritas cerámicas se utilizan materias primas muy diferentes, tanto en lo que se refiere a composición como a características físicas y mineralógicas. Los criterios más importantes que suelen emplearse para seleccionar las materias primas que intervienen en la composición de una frita son:

- Coste global de la formulación.
- Impurezas que deterioran la calidad de la frita (compuestos de hierro y otros óxidos coloreantes).
- Características físico-químicas y mineralógicas que determinan el comportamiento de la mezcla durante la fusión y la calidad de la frita obtenida.
- Homogeneidad y continuidad en la calidad y en el suministro.

El consumo relativo estimado de materias primas correspondiente a los años 1984 y 1991 se ha representado en la Figura 17(*).

(*) Se ha estimado a partir de los datos de consumo suministrados por varias empresas.

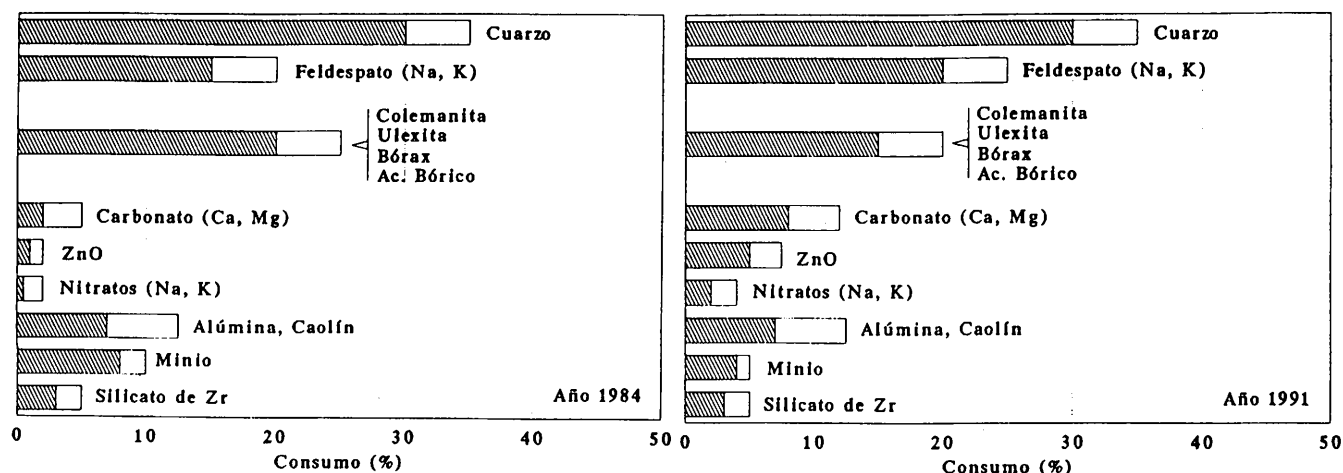


Figura 17.- Consumo relativo de materias primas para la fabricación de fritas.

En esta figura se observa una considerable reducción del consumo relativo de minio y una ligera disminución del porcentaje de materiales borácicos. Por contra, se ha incrementado el consumo de ZnO, de carbonatos alcalinotérreos, feldespatos y de nitratos alcalinos (estos dos últimos fundamentalmente de potasio).

Este cambio en el consumo de materias primas se corresponde con el que ha experimentado la producción relativa de los diferentes tipos de fritas.

4.1.3.- El fritado.

La dosificación y mezclado de las materias primas y la fusión posterior de la mezcla, inicialmente en hornos de reverbero y más tarde en hornos rotatorios, son operaciones que tradicionalmente se realizaban en discontinuo.

La incorporación de los hornos continuos de balsa supuso el primer paso para alcanzar un proceso de fabricación de fritas continuo y automatizado como el que se utiliza actualmente (Figura 18).

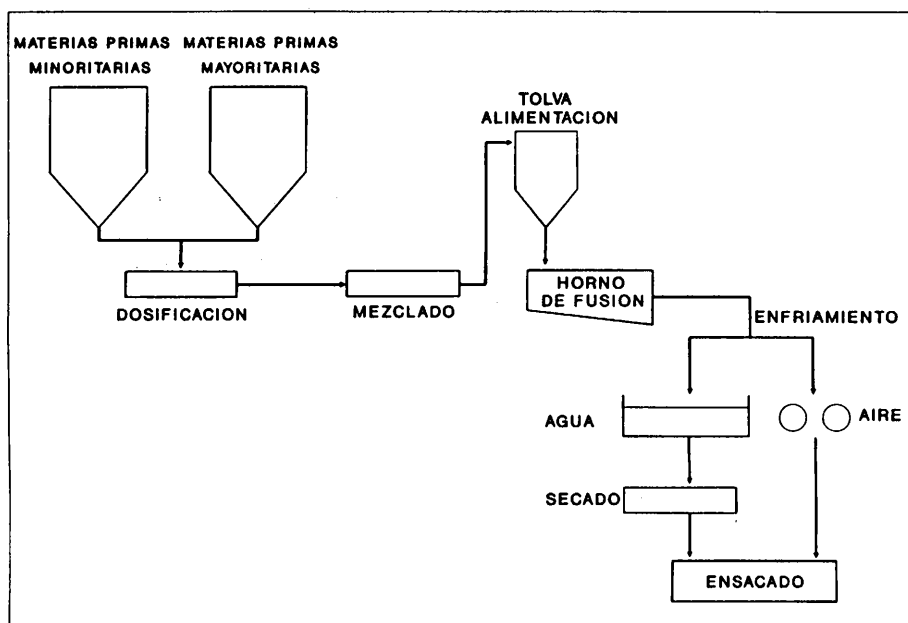


Figura 18.- Diagrama del proceso de fabricación de fritas.

Las materias primas, en estado pulverulento, se dosifican gravimétricamente y se transportan por arrastre neumático a una mezcladora, que permite conseguir en pocos minutos una mezcla homogénea de los componentes. El material resultante se almacena en una tolva y se introduce a velocidad uniforme (variable de una frita a otra) en el horno de fusión mediante un tornillo sinfín. En la pila de material que se forma a la entrada del horno comienzan a desarrollarse las reacciones de descomposición de las materias primas, con desprendimientos gaseosos, la formación de fases líquidas por reacción entre los componentes más fundentes y la disolución en el fundido de los componentes más refractarios (cuarzo, alúmina, silicato de circonio). La fusión parcial de algunos de los componentes permite que la capa superficial de la pila se deslice continuamente. Durante su recorrido por el interior del horno, deben completarse las reacciones anteriores, para conseguir una buena frita. El material fundido se enfría bruscamente vertiéndolo sobre agua o mediante rodillos refrigerados por agua.

La corrosión que sufre el refractario, fundamentalmente por disolución parcial de algunos de sus componentes en el vidrio fundido, ha sido y es uno de los problemas más graves de la fabricación de vidrios y fritas. En efecto, por una parte este deterioro permanente del revestimiento interno del horno obliga a su reparación periódica, por otra, las partículas más resistentes al ataque químico son arrancadas y arrastradas por el vidrio fundido, contaminando la frita resultante.

La velocidad a la que se desarrolla este proceso de corrosión depende principalmente de los siguientes factores:

- i) Temperatura de fritado y velocidad a la que fluye el fundido por el interior del horno. El aumento de los valores de dichas variables de operación incrementa la velocidad de corrosión.
- ii) La composición química, tensión superficial y viscosidad del fundido. Una disminución de la viscosidad y tensión superficial del vidrio y un aumento de la basicidad de la composición aceleran el deterioro del refractario.
- iii) La textura capilar del refractario (porosidad abierta, permeabilidad y tamaño de poro) y su microestructura (porcentaje, tamaño y naturaleza de las fases vítreas y cristalinas).

Para reducir al máximo estos problemas los fabricantes de fritas han seguido un camino paralelo al de los fabricantes de vidrios, sustituyendo progresivamente los refractarios tradicionales (sinterizados) por nuevos refractarios avanzados (electrofundidos), de porosidad abierta prácticamente nula y composición más adecuada, a medida que éstos se iban desarrollando.

El fritado de muchas de las composiciones que actualmente se emplean no podría llevarse a cabo adecuadamente en los hornos más tradicionales, debido a las altas temperaturas de fusión (1500°C) que requieren estas mezclas y a su elevada viscosidad.

La disolución incompleta de los componentes más refractarios de la mezcla en el líquido viscoso que se va formando durante el fritado, provoca la aparición de infundidos. La presencia de estas partículas o de refractario en la frita deteriora frecuentemente la calidad del vidriado resultante. No obstante, su efecto negativo es aún más acusado si la frita se aplica en seco en forma de granilla. Para minimizar la presencia de estos infundidos es necesario optimizar y controlar no solo la composición y granulometría de la mezcla de materias primas, sino también todas las variables de operación del proceso (mezclado y fusión).

La contaminación de la frita, durante el proceso, por partículas metálicas (hierro, acero) es otra causa de defectos que ha obligado a instalar equipos de desferritización en las plantas de fabricación de fritas y esmaltes.

La calidad que requieren las fritas que actualmente se emplean en los nuevos procesos de fabricación de azulejos, ha reducido aún más los intervalos de variación permisibles tanto en lo que respecta a las materias primas como a las variables de operación del proceso. En la Figura 19 se detallan los controles que actualmente se realizan en las plantas de fabricación de fritas y esmaltes.

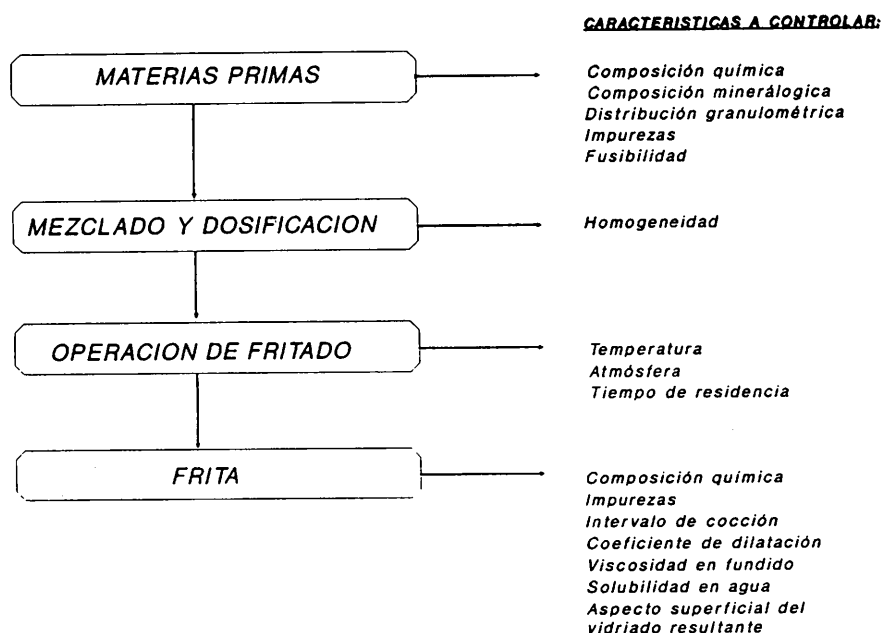


Figura 19.- Controles que se realizan en la fabricación de fritas.

4.2.- El proceso de elaboración de esmaltes para aplicaciones en seco.

La aplicación del esmalte en forma de polvo seco, que empezó a utilizarse a principios de la década de los ochenta, ha alcanzado la máxima difusión y diversificación a partir de 1988 (22)(23). Esta técnica, que en un principio se desarrolló fundamentalmente con vistas a obtener nuevos efectos decorativos más atractivos que los existentes, en la actualidad se considera como una de las más apropiadas para conseguir superficies vidriadas de altas prestaciones técnicas, tales como elevada resistencia a la abrasión y dureza al rayado según Mohs.

Basándose en el tamaño de grano del material que se aplica y en el procedimiento de obtención, estos productos pueden clasificarse en polvos, granillas y aglomerados.

4.2.1.- Polvos.

Presentan un tamaño de partícula reducido, entre 60 y 200 μm , y están constituidos generalmente por una mezcla de pigmentos y fritas. Aunque estos productos fueron los primeros en utilizarse en este tipo de aplicación (efecto mármol), después de un auge inicial, han sido progresivamente sustituidos por otros. Para su adecuada aplicación es imprescindible que la distribución de tamaño de grano del polvo esté bien controlada (no debe contener ni partículas muy gruesas ni aglomerados de partículas finas) y que posea una fluidez aceptable.

4.2.2.- Granillas.

Son fritas que se han sometido a un proceso de trituración y posterior tamizado para alcanzar el intervalo de tamaños de grano apropiado. Dependiendo del efecto final que se desee obtener, la distribución de tamaños debe ser muy estrecha o ancha. Generalmente los intervalos más normales están comprendidos entre 0.15-0.5 mm y 1-2 mm.

Las granillas coloreadas se obtienen a partir de fritas coloreadas por fusión o recubriendo la partícula de frita ya triturada con un pigmento cerámico. En este último caso, es imprescindible que el pigmento se distribuya regularmente sobre todos los granos de frita.

Para que la capa del vidriado resultante presente las características requeridas (ausencia de porosidad, expansión térmica adecuada, textura) es necesario que las diferentes granillas que se empleen sean compatibles entre sí y con los restantes esmaltes que puedan aplicarse por vía húmeda.

Una selección inadecuada de las granillas y/o del esmalte base ocasiona con frecuencia en el vidriado cocido poros entre gránulos distintos o entre gránulos y base, lo que deteriora considerablemente la calidad del producto. No obstante, como ya se ha comentado anteriormente (apartado 4.1), el problema principal de la fabricación de granillas es la presencia de infundidos que provoca la aparición de defectos puntuales sobre la superficie vidriada cocida.

4.2.3.- Aglomerados.

Estos productos inicialmente surgieron para superar el problema que supone la presencia de infundidos en una frita, ya que al molturar finamente las partículas de infundido desaparece prácticamente el defecto. Aunque en un principio el componente principal del aglomerado era una única frita, en la actualidad estos productos están constituidos generalmente por diferentes ingredientes, como ocurre en las composiciones de esmalte para pavimento.

El proceso de fabricación de un aglomerado comprende las siguientes etapas básicas: preparación y molienda, aglomeración, en ocasiones trituración de los aglomerados y clasificación por tamaños. La molienda se realiza generalmente por vía húmeda para lograr un tamaño de partícula adecuado y una mezcla íntima de los componentes.

Los procedimientos que se utilizan para obtener aglomerados pueden clasificarse, atendiendo al tipo de unión entre partículas, en dos grandes grupos:

- Procedimientos basados en la sinterización.
- Procedimientos basados en la adición de ligantes.

Independientemente del proceso seguido, los aglomerados que resulten deben poseer una resistencia mecánica suficiente para soportar sin deterioro las acciones mecánicas a las que están sometidos, fundamentalmente durante su transporte y aplicación.

i) Procedimientos basados en la adición de ligantes.

Algunos de estos procesos se basan en adicionar un ligante orgánico al polvo de esmalte molido y seco. La aglomeración se realiza en granuladoras continuas o discontinuas.

Otro procedimiento muy utilizado consiste en añadir el ligante a la suspensión de barbotina y efectuar simultáneamente el secado y la aglomeración de las partículas a alta temperatura en un granulador, con lo que se obtienen gránulos muy resistentes. Una variante de este último procedimiento consiste en secar la barbotina en un secador de cinta, triturando a continuación las láminas obtenidas y seleccionando los tamaños apropiados.

ii) Procedimientos basados en la sinterización parcial.

En todos ellos se somete al material previamente conformado, generalmente por prensado, a un ciclo térmico que permite la sinterización parcial de la pieza por fusión de algunos de sus componentes.

Para que la pieza moldeada (en forma de ovoide, rectángulo, etc.) adquiera la consistencia necesaria para su manipulación anterior a la cocción, en la formulación se incluyen componentes plásticos y en ocasiones pequeñas proporciones de ligantes.

La sinterización parcial de la pieza se realiza en hornos de cocción rápidos (tipo monoestrato de tercer fuego). La temperatura de sinterización varía, de un esmalte a otro, entre 550 y 800°C.

La pieza sinterizada se tritura y a continuación se selecciona el intervalo de tamaños adecuado.

5.- TECNICAS ACTUALES DE APLICACION DEL ESMALTE EN PAVIMENTOS Y REVESTIMIENTOS.

El esmaltado ha sufrido una considerable evolución tanto en lo que se refiere al control de dicha operación como a las técnicas de aplicación y equipos. Estos cambios han tratado de reducir los costes de producción, mejorar la calidad del producto o bien obtener nuevos efectos estéticos.

Desde la antigüedad hasta nuestros días, tanto los esmaltes como los engobes se han aplicado en estado de suspensión (vía húmeda). Únicamente las técnicas serigráficas requieren que el material a aplicar se comporte plásticamente. Solo muy recientemente se han desarrollado técnicas como el monoprensado y la aplicación en seco de esmalte en forma de polvo, granillas y aglomerados. Estas aplicaciones en seco, a excepción del monoprensado, se han incorporado a las líneas tradicionales de esmaltado.

5.1.- Técnicas de vía húmeda.

La incorporación, a lo largo de la historia, de nuevos equipos de aplicación de esmaltes, engobes y serigrafías, la forma en que éstas se combinan en la línea de esmaltado, el desarrollo de aditivos para poner a punto las condiciones reológicas de la suspensión, junto con el establecimiento de los controles de calidad de dicha operación, son algunos de los principales factores que han conducido no solo al abaratamiento de los costes de producción, sino también a una evolución de las características técnicas y estéticas de la superficie vidriada.

La aplicación del esmalte y la decoración de los azulejos, desde sus orígenes hasta bien entrado el siglo actual, se realizaba manualmente, por lo que la calidad del producto dependía en gran medida de la habilidad del artesano. No obstante, entre los siglos XIV y XV se desarrollaron dos técnicas de decoración: la de cuerda seca y la de azulejo de arista o cuenca. Ambos procedimientos supusieron una reducción considerable del coste de fabricación y el segundo de ellos la primera mecanización del proceso de decoración de azulejos en serie (24).

Otro procedimiento de decoración que, aunque ya fue utilizado en nuestro país en el siglo XVI, sustituyó a las técnicas anteriores, alcanzando su máximo desarrollo a finales del siglo XIX y principios del XX, fue la aplicación de plantillas según el sistema de trepas. Mediante esta técnica se decoraron los azulejos de serie, de gran calidad estética, de la época modernista y de décadas posteriores, que fueron ampliamente utilizados en arrimaderos. Dicha técnica decorativa sobrevivió hasta los años 60 (1965), en que se incorporó en España la serigrafía mecánica. No obstante, a partir de los años 50 disminuyó la producción de azulejo decorado y polícromo en favor del monocolor y blanco fundamentalmente (24).

El desarrollo de la línea de esmaltado a partir de la Segunda Guerra Mundial(*) supuso una verdadera mecanización del proceso de aplicación del esmalte, que hasta entonces era manual. Los primeros equipos de esmaltado que se desarrollaron fueron la lengua valenciana y la lengua filera (la aplicación por campana fue posterior). Mediante estos equipos se obtiene un velo continuo de suspensión de esmalte, de espesor y de velocidad de caída constantes. Posteriormente se desarrollaron equipos de aplicación mediante gotas, como pistolas de pulverización (aerógrafos) o como el goteador de tazas o almenas. Dentro de este grupo debe incluirse la cabina de discos, que se desarrolló posteriormente a finales de la década de los sesenta.

En los años siguientes, a la vez que se iban perfeccionando los equipos anteriores, como las cabinas de discos y las máquinas de serigrafía, se iban desarrollando otros (máquina de serigrafía rotatoria). Además de estos equipos, de uso más o menos generalizado, se desarrollaron otros con vistas a crear u obtener otros efectos cerámicos.

(*) En 1956, año en que se efectuó el primer censo de la industria azulejera en España, ya había instalada una máquina de esmaltar.

La combinación adecuada de algunos de estos equipos en la línea de esmaltado, junto con el desarrollo de nuevas fritas, esmaltes y pigmentos, hizo posible que el aspecto superficial del azulejo (textura y decoración) experimentase una considerable evolución. En efecto, de la aplicación de una sola capa de esmalte (generalmente una frita) sobre el soporte previamente cocido mediante filera o campana se pasó a la aplicación de sucesivas capas de diferentes fritas y/o esmaltes según una secuencia preestablecida.

La mecanización de la operación de esmaltado por una parte, y el considerable efecto que ejercen las características de las capas aplicadas (porosidad, rugosidad superficial, etc.) sobre las propiedades y aspecto del material cocido por otra, han sido factores decisivos que han obligado a establecer las condiciones de aplicación apropiadas y los ensayos necesarios en planta para su control. En efecto, cada tipo de aplicación produce una textura de la capa formada y requiere unas determinadas condiciones reológicas de la suspensión, que deben mantenerse constantes dentro del intervalo preestablecido para lograr que el esmaltado se realice correctamente y que las características de la capa formada sean las adecuadas (Tabla 3) (25).

Durante el esmaltado de soportes bizcochados se produce el paso del agua de la barbotina al sólido, como consecuencia del efecto de la succión capilar que ejercen los poros de la pieza cocida. Esta capacidad de succión de la pieza, permite la aplicación del esmalte y es la responsable de la adherencia en crudo de éste al soporte, de la textura obtenida en la capa formada, así como del tiempo de secado de dicha capa. Esto implica la necesidad de controlar la velocidad de succión del soporte bizcochado, propiedad que depende considerablemente de las materias primas utilizadas y de las variables de proceso empleadas en su fabricación (26).

Con la implantación de la monococción se han incrementado las variables de operación del esmaltado que deben controlarse, se ha reducido su intervalo de variación permisible y han aparecido nuevos problemas inherentes al esmaltado de piezas crudas (baja resistencia mecánica de la pieza cruda, adherencia del esmalte al soporte, curvaturas de piezas crudas, etc.). Todo ello ha obligado a establecer un control aún más estricto de las condiciones reológicas de la suspensión, del funcionamiento de los equipos de aplicación, de las características de la pieza después de secada (resistencia mecánica, contenido en humedad, compacidad), de su temperatura, etc.

Por los motivos antes señalados, en los comienzos de la monococción el número de capas sucesivas que se aplicaban durante el esmaltado eran pocas, no se utilizaba la técnica de aplicación a velo o cortina ni se empleaban serigrafías, por lo que los efectos decorativos y las texturas superficiales que podían conseguirse eran limitadas. Esta situación ha cambiado radicalmente ya que es posible obtener por monococción superficies decoradas que antes estaban reservadas a procesos de bicocción.

APLICACION	Parámetro	Reológico	Tex. Sup. de la pieza	Control de suspensión	Control de equipo
	contenido en sólidos(%)	viscosidad (C.p.)			
AEROGRAFO	55-65	5-15	buena	sistemático	sistemático
DISCO	55-65	10-30	buena	sistemático	sistemático
CAMPANA	65-75	100-400	muy buena	exhaustivo	exhaustivo
SERIGRAFIA	55-65	1000-7000	-	preciso y constante	exhaustivo

Tabla 3.- Algunas características de las diferentes aplicaciones utilizadas en la producción de pavimentos y revestimientos cerámicos.

Al implantarse la técnica de monococción en revestimiento fue necesario mejorar el acabado superficial en crudo de la pieza esmaltada. En la actualidad, la línea de esmaltado para revestimiento se reduce prácticamente a dos aplicaciones en campana (engobe y base) y a la decoración por serigrafía.

No obstante, dado el elevado número de variables que intervienen en el esmaltado de un proceso de monococción, es imprescindible establecer las condiciones óptimas de aplicación y mantenerlas estrictamente para asegurar la calidad del producto acabado.

En la Figura 20 se presentan, de forma esquemática, los controles que actualmente se realizan en planta durante el esmaltado.

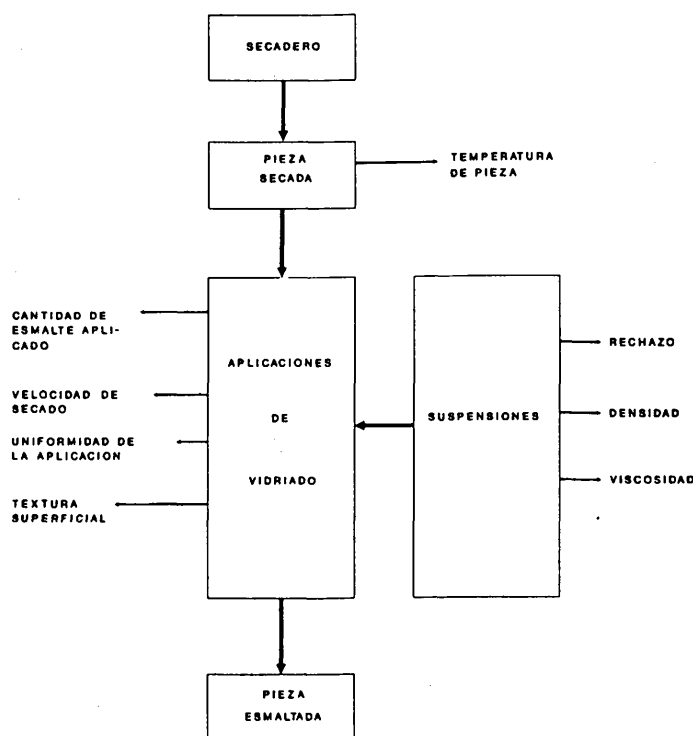


Figura 20.- Controles que se realizan durante la operación de esmaltado.

5.2.- Técnicas de vía seca.

5.2.1.- Aplicación del esmalte en seco.

Este procedimiento consiste básicamente en esparcir el esmalte seco (en forma de polvo, granilla o aglomerado) sobre una capa recién aplicada de esmalte base aún húmedo, para que los granos secos se adhieran sobre la superficie de la pieza. En ocasiones, para fijar mejor el material granular depositado, se utilizan colas o se cubre con una segunda capa de vidriado, aplicada generalmente a disco. A menudo, con vistas a obtener efectos decorativos específicos, sobre la capa de esmalte base ya seco se aplica mediante serigrafía una cola para que al esparcir sobre la pieza los gránulos secos solo queden retenidos los que se han depositado sobre el ligante. Empleando diferentes tipos de granillas ó aglomerados (coloreados, transparentes, opacos) y combinando adecuadamente la aplicación en seco con las técnicas de esmaltado por vía húmeda antes mencionadas, se pueden conseguir innumerables efectos decorativos (22)(23).

Durante la aplicación del esmalte en seco no deben producirse segregaciones por diferencias de tamaño de gránulos, ni acumulación de material en diferentes zonas de la pieza, ya que estos fenómenos pueden producir irregularidades no deseables en la superficie de la pieza. Para ello no solo es imprescindible que el material a aplicar presente una distribución de tamaño de grano adecuada y una buena fluidez, como ya se ha indicado anteriormente, sino también disponer de los equipos apropiados.

5.2.2.- Monoprensado.

El procedimiento consiste en depositar una capa de esmalte granulado, durante la operación de prensado, sobre el lecho de polvo del soporte ligeramente compactado y aplicar a continuación una presión de prensado lo suficientemente elevada para que la pieza adquiriera las propiedades mecánicas requeridas. Para facilitar fundamentalmente la operación de llenado del molde, que es la etapa más crítica de esta operación, la preparación del polvo de prensas, tanto del esmalte como del soporte, se realiza por vía húmeda y posterior secado por atomización.

Aunque dicha técnica comenzó a desarrollarse a mediados de la década de los 70 (27)(28), su implantación ha sido escasa. Actualmente existen muy pocas unidades de producción funcionando en el mundo (22) y ninguna en España.

Las ventajas principales o más evidentes de esta técnica son la simplificación y la mayor automatización y control del proceso de fabricación que resulta al eliminar la línea de esmaltado y las que derivan del empleo del esmalte en seco, tales como la reducción de efluentes líquidos y suspensiones contaminantes. Por contra, aunque los equipos para el llenado del molde han evolucionado sustancialmente, los efectos estéticos que hoy en día pueden conseguirse en la superficie vidriada son mucho más limitados que los que se pueden obtener por las otras técnicas de aplicación del esmalte. Probablemente ésta sea una de las principales desventajas del monoprensado, que ha impedido su implantación generalizada.

6.- APLICACION ELECTROSTATICA DEL ESMALTE EN SECO.

La aplicación electrostática de partículas de esmalte en seco sobre chapa metálica comenzó a utilizarse industrialmente en 1975, después de algunos años de investigación y desarrollo a nivel de laboratorio (29) (30).

Los factores que han contribuido considerablemente a la implantación y desarrollo de este procedimiento son la baja pérdida de material que se produce en este tipo de aplicación comparado con el proceso vía húmeda y el no producir suspensiones y/o efluentes líquidos contaminantes (31).

Recientemente se ha tratado de aplicar esta tecnología en la fabricación de azulejos (22) con vistas a eliminar la molienda y aplicación del vidriado por vía húmeda y los efluentes y suspensiones contaminantes. En este sentido se han ensayado distintos tipos de soportes: crudos, cocidos con y sin engobe, de monococción y bicocción tradicional, etc.. Los vidriados utilizados hasta ahora han sido transparentes y blancos de circonio. En los experimentos realizados se ha comprobado que este tipo de recubrimiento favorece considerablemente la desgasificación del soporte, debido fundamentalmente a que el empaquetamiento de las partículas de vidriado es menos denso que el que se obtiene mediante las aplicaciones tradicionales por vía húmeda (22).

6.1.- Breve descripción del proceso.

El fundamento de la aplicación electrostática del esmalte seco es la fuerza de atracción que se establece sobre un material pulverulento cargado electrostáticamente cuando se aplica sobre un soporte que presenta una polaridad opuesta. En la Figura 21 se representa de forma esquemática este procedimiento de aplicación (29).

El tratamiento inicial del polvo consiste en la molienda de la frita con un agente orgánico que encapsula las partículas formando una superficie hidrófoba que, además de reducir la absorción de humedad del aire aumenta la resistividad de la frita, lo que tiende a mejorar la eficacia de la aplicación y la adherencia al sustrato sobre el que se aplica.

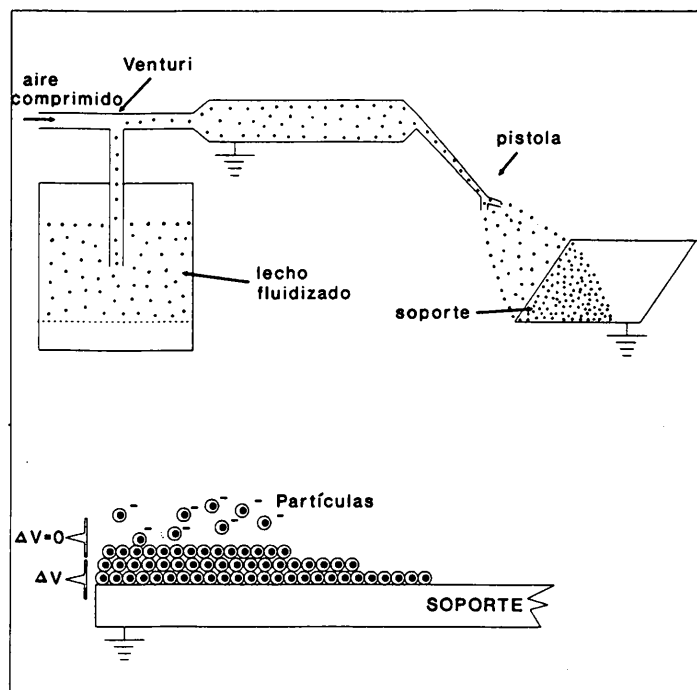


Figura 21.- Aplicación electrostática en seco.

Una etapa básica de este proceso es la fluidización del polvo. En el lecho fluidizado se rompen los aglomerados presentes en el polvo en partículas individuales, lo que mejora sustancialmente la fluidez del polvo. El polvo suspendido en el aire se transporta mediante una bomba venturi; con la presión de aire comprimido se regula el caudal de polvo que, al atravesar un área sometida a un alto voltaje, carga a las partículas de aire, las cuales a su vez cargan a las partículas de polvo por bombardeo iónico o electrónico. En general se prefiere que las partículas de polvo adquieran polaridad negativa ya que su movilidad en el aire es mayor que la que tendrían si estuvieran cargadas positivamente. A medida que las partículas llegan al soporte, proyectadas por una pistola, quedan retenidas debido a la fuerza electrostática que se establece entre la carga negativa superficial que retienen las partículas de frita y el soporte con carga de signo contrario (29).

A medida que se va depositando polvo sobre el sustrato, la capa externa de frita va reteniendo cada vez más su carga negativa. Gradualmente, la diferencia de potencial entre el polvo depositado y el que se va a depositar va disminuyendo hasta anularse. A partir de este momento, las partículas de esmalte que llegan al sustrato son repelidas por las que ya están depositadas, impidiendo una posterior deposición. Este mecanismo autocontrolante asegura la uniformidad del espesor del esmalte aplicado, incluso sobre sustratos de superficie irregular (32).

6.2.- Factores que influyen sobre el desarrollo de la aplicación y sobre la calidad del recubrimiento.

La velocidad a la que se desarrolla este tipo de aplicación, al igual que el espesor y la calidad del recubrimiento obtenido, depende considerablemente de las características del polvo y de los parámetros de proceso, los cuales deben ser estrictamente controlados. Entre estos últimos cabe mencionar: humedad y temperatura ambiental, distancia pistola-sustrato, aplicación del voltaje, tipo de pistola, caudal de aire, razón aire-polvo, etc (32).

Las características del polvo que ejercen mayor influencia sobre el desarrollo de la aplicación y sobre la calidad del recubrimiento son la fluidez, la resistividad eléctrica y la distribución del tamaño de partícula (34)(35). En efecto, una buena fluidez del polvo es esencial para lograr una aplicación uniforme y para obtener un acabado superficial adecuado. Análogamente, para cumplir el objetivo

anterior y para prevenir la pérdida del material aplicado, durante el transporte y almacenamiento anteriores a la cocción, es necesario que el esmalte esté fuertemente adherido al soporte y que tenga una resistividad elevada. Para ello, como ya se ha indicado anteriormente, la frita suele recubrirse con un agente orgánico durante la molienda.

Se ha observado que la distribución del tamaño de partícula del esmalte influye considerablemente sobre su fluidez y adhesión en crudo al sustrato, sobre la velocidad de deposición y sobre el espesor del recubrimiento. En efecto, se ha comprobado que cuando el polvo es más grueso la fuerza de adhesión electrostática y la fluidez disminuyen, mientras que el espesor del recubrimiento y la velocidad de deposición aumentan. En la aplicación industrial de esmaltes sobre chapa metálica se ha comprobado que el tamaño de las partículas debe estar comprendido entre 10 y 80 μm . Si el porcentaje de partículas inferiores a 10 μm supera el 10-15%, suelen presentarse problemas que deterioran la calidad del recubrimiento obtenido (30) (33).

En la Tabla 4 se resumen las principales ventajas e inconvenientes de este tipo de aplicación en comparación con el esmaltado por vía húmeda (22). Aunque no se dispone de datos económicos reales, ya que no se tiene información de que dicho proceso se emplee industrialmente para el esmaltado de azulejos, es muy probable que actualmente el coste de operación sea superior al de las otras técnicas usuales.

Desventajas	Ventajas
- Manipulación de la pieza esmaltada en crudo más delicada. - La superficie esmaltada no puede decorarse mediante serigrafía. - Dificultad de aplicar sucesivas capas de diferentes vidriados. - Solo pueden obtenerse superficies lisas y regulares y ligeros efectos "fumé". - Facilidad de atracción sobre la superficie esmaltada de polvo ambiental. - Condiciones ambientales del aire (fundamentalmente su contenido en humedad) muy controladas.	- No se requiere la molienda del esmalte. - Se reducen las pérdidas de esmalte. El exceso de polvo aplicado se recupera fácilmente recirculándose mediante un circuito cerrado. - No produce efluentes líquidos ni suspensiones contaminantes. - Mayor constancia en el espesor de la capa de esmalte aplicada. - No se necesita control de los parámetros físico-químicos de la suspensión. - Proceso de esmaltado completamente automatizado.

Tabla 4.- Ventajas y desventajas del esmaltado electrostático en seco frente al esmaltado por vía húmeda.

7.- OTRAS TECNICAS DE RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES.

Se incluyen en este apartado una serie de técnicas muy recientes (Tabla 5) que actualmente se están utilizando para recubrir industrialmente superficies de diferentes tipos de materiales (desde plásticos a materiales cerámicos) con vistas a mejorar las propiedades tribológicas de la superficie revestida (dureza, resistencia al desgaste, etc.)(36). Las excelentes propiedades del recubrimiento derivan de la microestructura final y de la dureza del material que se aplica (Figura 22). Casi todos estos procedimientos (a excepción de la CVD) se caracterizan por que la temperatura del sustrato durante el tratamiento es la ambiente.

Actualmente estas técnicas sólo se utilizan para la obtención de piezas de alto valor añadido para fines específicos, debido a su elevado coste de operación, por lo que su aplicación industrial en la producción de azulejos en un futuro inmediato parece poco probable.

Además, los efectos estéticos que en principio podrían conseguirse con este tipo de tratamientos serían más limitados que los que se obtienen con las técnicas habituales.

	PVD(*)	CVD(*)	Proyección por llama	Proyección por plasma
Espesor, de la capa (e) o velocidad de deposición (v).	$1 < v < 100$ ($\mu\text{m}/\text{min.}$)	$1 < v < 100$ ($\mu\text{m}/\text{min.}$)	$0.01 < e < 2$ (mm)	$0.01 < e < 2$ (mm)
Porosidad de la capa	muy baja	muy baja	puede ser considerable	baja
Adhesión al sustrato	normal	muy buena	buena	buena
Ambiente	$10 \text{ a } 10^{-3} \text{ Pa}$	Gas reaccionante	aire, inerte	aire, inerte
Temperatura del soporte durante el tratamiento	baja	$600 < T < 1400^\circ\text{C}$	$T < 100^\circ\text{C}$	$T < 100^\circ\text{C}$

(*) PVD = Deposición física de vapor

(*) CVD = Deposición química de vapor

Tabla 5.- Características de algunos métodos de recubrimiento de superficies.

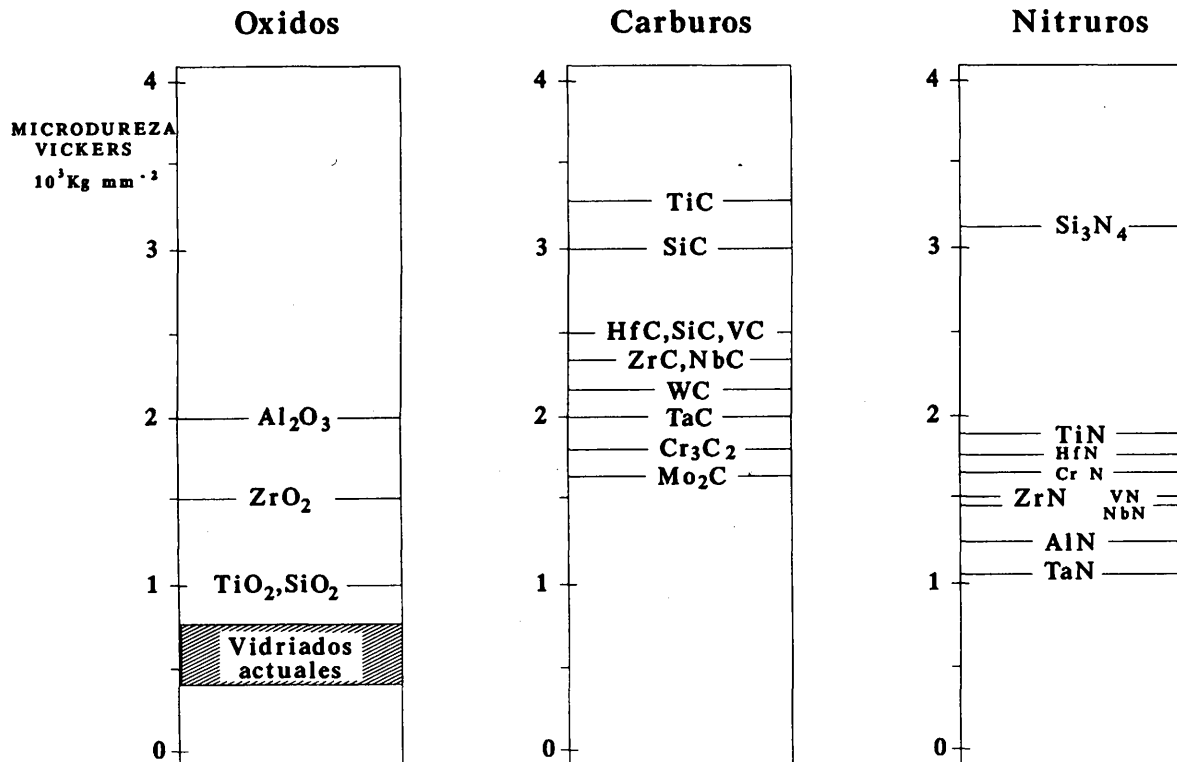


Figura 22.- Microdureza Wickers de algunos materiales cerámicos utilizados para recubrir superficies mediante el empleo de tecnologías avanzadas.

8.- BIBLIOGRAFIA.

- (1) AMOROS, J.L., NEGRE, F., MORENO, A., ENRIQUE, J., "Desarrollo de burbujas en esmaltes. I. Causas y determinación de su contenido en esmaltes cerámicos", *Técnica Cerámica*, 179, 658-667 (1989).
- (2) AMOROS, J.L., NEGRE, F., MORENO, A., ENRIQUE, J., "Desarrollo de burbujas en esmaltes. II. Influencia de la temperatura de cocción, composición y espesor de la capa de esmalte y de la granulometría de los aditivos.", *Técnica Cerámica*, 180, 46-56 (1990).
- (3) AMOROS, J.L., NEGRE, F., BELDA, A., SANCHEZ, E., "Acuerdo esmalte-soporte. I. Causas y factores de los que depende.", *Técnica Cerámica*, 178, 58-592 (1989).
- (4) AMOROS, J.L., MORENO, A., NEGRE, F., ORTS, M.J., "Reacciones que se desarrollan entre el vidriado y el soporte cerámico durante la cocción rápida.", *III Congreso Internacional de Cerámica, Vidrio y Refractarios*. Buenos Aires, Noviembre (1988).
- (5) NEGRE, F., "Mecanismo de la formación y cinética de la oxidación del corazón negro durante la cocción de piezas cerámicas.", Tesis doctoral. Universitat de València (1989).
- (6) BARBA, A., "Oxidación del corazón negro durante la cocción de piezas cerámicas. Influencia de la estructura del sólido y de su contenido en materia orgánica y óxidos de hierro sobre la cinética del proceso.", Tesis doctoral. Universitat de València (1989).
- (7) BREMOND, P., "La viscosité des couvertes, glaçures et émaux céramiques a leur température de cuisson", *Comunicación en Congrès Céramique*. Paris, Junio (1950).
- (8) FERNANDEZ NAVARRO, J.M., "El vidrio", Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid (1985).
- (9) AMOROS, J.L.; BELDA, A.; OCHANDIO, E.; ESCARDINO A., "Estimación del coeficiente de expansión térmica de fritas y esmaltes cerámicos". *Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos*. Faenza Editrice Ibérica y Soc. Esp. Cer. Vidr., 63-91 (1991).
- (10) ENRIQUE, J.E., NEGRE, F., JOSE, M.J., "Resistencia a la abrasión de superficies esmaltadas.", *Técnica Cerámica*, 158, 505-510 (1987).
- (11) ENRIQUE, J.E., NEGRE, F., JOSE, M.J., "Resistencia al ataque químico de superficies esmaltadas.", *Técnica Cerámica*, 159, 574-580 (1987).
- (12) PARMELEE, C.W., "Ceramic glazes.", Ed The Maple Press Company, Pennsylvania (U.S.A.), 3ª Ed. (1973).
- (13) LIMPENS, M.J., BAAY, W., "35 years of glaze development.", *Interceram*, (3), 192-196 (1981).
- (14) MELIA, C., "La industria azulejera en la provincia de Castellón.", *Boletín de la Sociedad Castellonense de Cultura*, 3(47), 157-180 (1971).
- (15) APARISI, J., NUÑEZ, M.V., MORENO, A., ORTS, M.J., "Separación de fases en vidriados de monococción porosa.", En *Actas de este congreso*.
- (16) McMILLAN, P.W., "Glass-ceramics.", Ed. Academic Press, New York, London (1964).
- (17) Anónimo. "Vetri e ceramiche del futuro.", *Vetro Informazione* (1991).

- (18) AMOROS, J.L., BRUNI, S., y otros, "Glass-ceramic systems for super fast firing technologies.", *Industrial Ceramics*, 11(1), 7-10 (1991).
- (19) LEONELLI, C., AMOROS, J.L. y otros "Li₂O-SiO₂-Al₂O₃-MeⁿO glass-ceramic systems for tile glaze applications.", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5), 983-987 (1991).
- (20) ESCARDINO, A., IBÁÑEZ, M.J., BLASCO, A., AMOROS, J.L., "Empleo del rugosímetro para el estudio cuantitativo de la degradación, por abrasión, de vidriados cerámicos.", En *Actas de este congreso*.
- (21) Anónimo. "Basic information on ceramic glazes.", *L'industrie Ceramique*, 782, 261-265 (1984).
- (22) BURZACCHINI, B., "Technical developments in ceramic tile glazes and related applications.", *Chem. Eng. Sci. Proc.*, 12 (1-2), 261-274 (1991).
- (23) AMBRI, F., "La producción de vidriados por aplicación en seco.", *Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos*. Faenza Editrice Ibérica y Soc. Esp. Cer. Vidr., 183-197 (1991).
- (24) PORCAR, J.L., "Manual-guía técnica de los pavimentos y revestimientos cerámicos", Editado por Instituto de Tecnología Cerámica de la Diputación Provincial de Castellón (1987).
- (25) AMOROS, J.L., DIAZ, L., GIMENEZ, S., SANZ, V., "Comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte. Influencia de las propiedades de la suspensión", En *actas de este congreso*.
- (26) BELTRAN, V., "Succión de líquidos en baldosas cerámicas porosas. Relación entre las características microestructurales de la pieza y el fenómeno de succión.", *Tesis doctoral*, Universitat de València (1988).
- (27) EMILIANI, T., BIFFI, G., "Monoprensatura di piastrelle smaltate da pavimentazione per monocottura.", *Ceramurgia VI*, 3, 125-128 (1976).
- (28) FAUST, H., "One-fire production of floor tiles with integral-pressed glaze.", *Interceram*, 1, 32-34 (1974).
- (29) FAUST, W., "Electrostatic enamel application. Theory and practice.", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59(2), 220 (1980).
- (30) EMLEMDI, H.B., "Flack ground coat powder meeting. Pyrolytic requirements.", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12(5-6), 913-919 (1991).
- (31) SAVAGE, D.E., "Industry practices for reclaiming powder.", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12(5-6), 692-696 (1991).
- (32) BRILLER, L., "Factors affecting thickness in porcelain enamel powder application.", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 6(5-6), 367 (1985).
- (33) FARROW, L., "Practical experience with electrostatic spraying.", *Proceedings of the Porcelain Enamel Institute Technical Forum*, 28, 126 (1966).
- (34) EMLEMDI, H., BLACHERIE, S., "The electrostatic application of porcelain enamel powder.", *91st American Ceramic Society Annual Meeting*. Indianapolis (1989).

- (35) MOGILA, M., MORAVCIK, A., "Treatment of powder enamels for application in a high-voltage electric field.", *Steklo Keram.*, 10, 2 (1986).
- (36) ESPOSITO, L., SALOMONI, A., "I rivestimenti ceramici.", *CER*, 38-44 (1990).