

PONENCIA 119

UTILIZACIÓN DE UNA NUEVA MATERIA PRIMA BORÁCICA PARA LA FORMULACIÓN DE ESMALTES

M.P. Gómez-Tena⁽¹⁾, A. Moreno⁽¹⁾, E. Bou⁽¹⁾, S. Cook⁽²⁾, M. Galindo⁽²⁾, M.J. Vicente⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)
Universitat Jaume I. Castellón. España.

⁽²⁾ Rio Tinto Minerals

Palabras clave: Materia prima borácica, esmaltes, fritas, formulación

RESUMEN

La empresa Rio Tinto Minerals ha desarrollado un nuevo borato (E-4972), que puede ser utilizado en la formulación de esmaltes (patente pendiente WO 2007/148101).

Este nuevo borato, sintetizado mediante calcinación a baja temperatura, aporta fundamentalmente cinco óxidos: óxido de silicio (SiO_2), de aluminio (Al_2O_3) de boro (B_2O_3), de calcio (CaO) y de sodio (Na_2O), siendo su contenido en B_2O_3 entre un 10-11 % en peso. Es mayoritariamente amorfo, siendo el cuarzo la fase cristalina presente de forma mayoritaria.

Características tales, como presentar una baja solubilidad y formar fácilmente fase vítrea, hace que sea posible utilizar el nuevo borato, como materia prima en composiciones de esmalte. Su aptitud para la formulación de esmaltes, ha sido el resultado de varios años de investigación en colaboración con el Instituto de Tecnología Cerámica.

En este trabajo se ha estudiado la viabilidad de fabricar esmaltes cerámicos haciendo uso de una nueva materia prima borácica sintética, la cual permite aportar boro a la composición de los esmaltes sin necesidad de hacerlo en forma fritada. Se han podido obtener vidriados con similares características técnicas y estéticas que los obtenidos a partir de esmaltes de uso industrial que contienen fritas típicas en su composición, por lo que resulta posible formular esmaltes mediante el empleo de la nueva materia prima de boro sintética.

Se ha comprobado que mediante el uso de la nueva materia prima de boro E-4972, es posible obtener esmaltes de diferentes características sin la necesidad de utilizar fritas como materia prima, siendo el principal objetivo del desarrollo de esta nueva materia prima borácica, el proporcionar a los fabricantes de fritas y esmaltes, una herramienta que permita obtener beneficios técnicos, económicos y medioambientales, al posibilitar reemplazar total o parcialmente las fritas convencionales utilizadas en la formulación de ciertos esmaltes.

De los resultados obtenidos se deriva, que la utilización de esta nueva materia prima (E-4972) es especialmente adecuada para la obtención de vidriados de bajo brillo a elevada temperatura.

INTRODUCCIÓN

Recubrir soportes cerámicos con una capa vidriada, es uno de los procedimientos más extendidos en la decoración y fabricación de las baldosas cerámicas. Esta capa vidriada, impermeabiliza el soporte y dota a la cara vista del producto final de unas determinadas características estéticas (brillo, color, opacidad) y técnicas (dureza, resistencia al ataque químico, a la abrasión o al rayado, entre otras) adecuadas al uso requerido.

El vidriado se obtiene mediante la aplicación y el posterior tratamiento térmico, de un esmalte sobre una capa de engobe ambos consolidados sobre un soporte cerámico. El esmalte está compuesto por una serie de materias primas inorgánicas. Contiene sílice como componente fundamental (formador de vidrio), así como otros elementos que actúan como fundentes (alcalinos, alcalinotérreos, boro, cinc, etc.), como opacificantes (circonio, titanio, etc.), como colorantes (hierro, cromo, cobalto, manganeso, etc.). Dependiendo del tipo de producto, de su temperatura de cocción, y de los efectos y propiedades a conseguir en el producto acabado, se formula una amplia variedad de esmaltes.

En otros procesos cerámicos (porcelana artística, sanitarios) se utilizan en la formulación de vidriados única y exclusivamente materias primas cristalinas, naturales o de síntesis, que aportan los óxidos necesarios. En cambio, en el proceso de pavimentos cerámicos y azulejos, se vienen usando materias primas de naturaleza vítrea (fritas), preparadas a partir de los mismos materiales cristalinos sometidos previamente a un tratamiento térmico de alta temperatura (en torno a los 1500°C). Los esmaltes de aplicación cerámica, están constituidos por fritas que entran a formar parte entre un 20 y un 95% en peso, y por materias primas cristalinas.

Las fritas se caracterizan por ser más insolubles en agua que las materias primas cristalinas utilizadas en su fabricación, poseer una temperatura de fusión más baja y un intervalo de fusión más amplio, así como, al ser usadas como ingredientes de los esmaltes, favorecer la obtención de vidriados uniformes y reducir la aparición de defectos superficiales en los mismos.^{[1],[2],[3]}

Entre los elementos que componen los esmaltes, es el boro es un componente habitual, que se aporta en forma de frita, dado que la solubilidad de este tipo de materia prima es inferior a la que presenta otras que aportan dicho elemento. De hecho, la elevada solubilidad que presentan las materias primas de boro tanto naturales como sintéticas, hace imposible mantener unas adecuadas características reológicas en las suspensiones de esmalte en que potencialmente pueden emplearse.

MOTIVACIONES Y OBJETIVO DEL TRABAJO

Desde hace unos años, la elevada competencia en el mercado internacional de baldosas cerámicas y la presencia de productos de bajo coste procedentes de países asiáticos fundamentalmente, ha obligado al sector de pavimentos y revestimientos cerámicos a plantear nuevos objetivos cada vez más ambiciosos, tanto en cuanto a las propiedades de los productos finales como a la reducción de costes, ahorro energético y minimización del impacto ambiental.

Dentro de este marco, se ha planteado el desarrollo de un material alternativo para la formulación de esmaltes cerámicos, que contribuya al ahorro energético global al ser fabricado a menores temperaturas, pero que al mismo tiempo no modifique el proceso de fabricación actual de baldosas cerámicas ni implique menoscabo de las características técnicas y estéticas de los vidriados que las recubren. Para ello, este material, además de ser insoluble en agua, debe sinterizar entre 800°C y 1100°C y poseer unos coeficientes lineales (α) de expansión térmica similares o ligeramente inferiores a los que habitualmente presentan los soportes cerámicos ($60-75 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$), así como una

temperatura de sellado comprendida entre 950°C y 1150°C, dependiendo de la tipología del producto final, para evitar la aparición de defectos en los vidriados finales.

Pueden encontrarse en la bibliografía referencias a algunos trabajos en los que se ha intentado formular y preparar esmaltes utilizando únicamente materias primas cristalinas, pero en ninguno de los casos los esmaltes formulados podían utilizarse sin efectuar cambios en los ciclos de cocción industriales. En unos casos, aunque estos eran rápidos, las temperaturas máximas necesarias eran superiores a 1200°C^[4], y en otros, aunque las temperaturas máximas utilizadas se encontraban entre 1180°C y 1200°C, eran necesarios ciclos de cocción muy largos^[5]. En otros trabajos encontrados en la bibliografía se evaluaba la posibilidad de preparar esmaltes sin fritas con agentes fundentes tales como residuos de la industria de la minería o materias primas borácicas tradicionales, pero los vidriados resultantes, o bien estaban fuertemente coloreados (12-15 % Fe₂O₃)^[6], siendo por tanto de escaso interés cerámico, o bien eran muy fundentes, con temperaturas de sellado inferiores a 1100°C,^{[7],[8]} presentando además un aspecto mate^{[9],[10]} o coloreado^[11]. Por estas razones puede considerarse que, en la práctica y hasta la fecha, no hay constancia del uso industrial de esmaltes no fritados en la fabricación de baldosas cerámicas.

Asimismo, respecto a la adición de materias primas borácicas en la formulación de esmaltes, a pesar de que existen en el mercado boratos denominados de baja solubilidad o "insolubles", presentan una solubilidad tal que los imposibilita para su uso en la preparación de barbotinas de esmalte, ya que aun siendo baja la solubilidad de cationes provocan graves problemas reológicos.

El presente trabajo muestra los resultados del estudio realizado con un borato sintético desarrollado por la empresa Rio Tinto Minerals (E-4972), material parcialmente vitrificado, cuyas propiedades se ajustan a las indicadas anteriormente, para determinar su viabilidad de uso como ingrediente alternativo de las fritas convencionales en las composiciones de esmaltes cerámicos.

Para demostrar la ello en primer lugar se ha caracterizado la nueva materia prima borácica comparándola con una frita de similar composición química. Para ello se han realizado ensayos de solubilidad y ensayos térmicos. Se han formulado esmaltes de aplicación en la fabricación de azulejos, pavimento gresificado y gres porcelánico. Se ha evaluado la viabilidad de procesado, así como el aspecto y propiedades técnicas obtenidas de los vidriados comparándolas con los obtenidos con vidriados obtenidos a partir de esmaltes de composiciones similares formulados con materias primas convencionales (fritas y otras materias primas).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Nueva materia prima borácica (E-4972)

La nueva materia prima borácica (E-4972) (patente pendiente WO 2007/148101 A1 'Glaze compositions') ha sido desarrollada por la empresa BORAX (Rio Tinto Minerals).



Figura 1 E-4972

Los cinco óxidos que aporta principalmente esta materia prima, SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, CaO y Na₂O, son componentes habituales de fritas y esmaltes, como lo son, asimismo, sus componentes minoritarios o impurezas y las proporciones en que aparecen. Es un material con una alta componente amorfa, siendo el cuarzo la fase cristalina mayoritaria. En la tabla 1 se indica la composición química, en la tabla 2 la composición mineralógica y en la tabla 3 las propiedades térmicas más relevante desde el punto de vista cerámico del mencionado borato.

En cuanto a su expansión térmica y fundencia, se puede considerar que son similares a las de las fritas utilizadas habitualmente en los esmaltes. Su temperatura de reblandecimiento dilatométrico se encuentra en torno a los 750°C, por lo que es más fundente que otras materias primas, aunque no tanto como algunos compuestos de boro, y comienza a sinterizar en torno a los 800°C.

Tabla 1 Composición en óxidos (% en peso) de la nueva materia prima borácica (E-4972)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ppc _(900°C)
59.0±0.9 ^(*)	18.8±0.2	10.5±0.3	0.30±0.06	5.0±0.1	0.11±0.04	4.9±0.2	0.41±0.04	0.4±0.1

^(*) Intervalo de variación de los distintos lotes de borato.

Tabla 2 Estructuras cristalinas constituyentes (% en peso) de la nueva material prima borácica

Cuarzo (SiO ₂)	Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	Wollastonita (CaSiO ₃)	Mullita (Si ₃ Al ₆ O ₁₅)	Cristobalita (SiO ₂)	Fase Amorfa
21±2 ⁽¹⁾	5±1	3±1	6±1	<1±1	65±4

Tabla 3 Propiedades térmicas (expansión térmica y fundencia) de la nueva materia prima borácica

Ensayo de fusión		Análisis dilatométrico	
Temperaturas Características	(°C)	Coefficientes de dilatación lineal	10 ⁻⁷ °C ⁻¹
Inicio de Contracción (T _{IC})	750±10 ⁽¹⁾	α (50–300)	62±2
Final de Contracción (T _{FC})	995±10	α (300–500)	65±2
Reblandecimiento (T _R)	1130±10	T ^a de reblandecimiento dilatométrico	(°C)
Esfera (T _E)	1240±20		
Semi-Esfera (T _{1/2})	1390±20	T _{RD}	750±20
Fusión (T _F)	1420±30		

Otras materias primas

Para el desarrollo del trabajo se utilizaron además otras materias primas, tales como ácido bórico, caolines, carbonatos, silicatos y feldespatos utilizados habitualmente en la formulación de fritas y esmaltes cerámicos.

Esmaltes industriales de referencia

Se seleccionaron tres esmaltes industriales destinados a recubrir azulejos (EMA), baldosas de pavimento gresificado (EMG) y de gres porcelánico (EMP). Todos ellos dan lugar a vidriados de aspecto mate, que es uno de los acabados más habituales. La composición de estos esmaltes se muestra en la tabla 4.

Tabla 4 Composición química (porcentaje en peso) de los esmaltes de referencia.

Esmalte	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO	ZrO ₂	Ppc
EMA	44,1	16,0	2,0	6,9	0,9	3,3	1,7	<0,1	9,0	5,2	3,9
EMG/EMP	43,8	24,0	2,2	13,8	0,5	3,3	1,7	<0,1	2,9	4,8	2,1

Métodos

Determinación de la solubilidad

Para la determinación de la solubilidad se ha utilizado un método que simula las condiciones de preparación de los esmaltes. Dicho método consta de tres etapas: preparación de una suspensión, separación de la fracción líquida y determinación del contenido en cationes en dicha fracción líquida.

La preparación de las suspensiones se llevó a cabo molturando la mezcla de materias primas vía húmeda (material ensayado y caolín (6%)), empleando agua destilada, en un molino rápido de laboratorio con bolas de alúmina. En la preparación se utilizó

tripolifosfato sódico (TPF) y hexametáfosfato sódico (NaPAA) como desfloculantes y carboximetilcelulosa sódica como ligante. Para la determinación de la solubilidad se realizaron extracciones de las suspensiones tras su preparación. En cada una de las extracciones se separó la fracción líquida mediante centrifugación y posterior filtración a vacío utilizando un filtro de nitrato de celulosa de 0,2 μm de tamaño de poro.

En la fracción líquida obtenida después de filtrar se determinaron los siguientes elementos: calcio, magnesio, potasio, silicio y boro mediante ICP-OES.

Se ha comparado la solubilidad de la nueva materia prima de boro (E-4972) con la solubilidad de una frita cerámica de similar composición, así como la solubilidad cuando entra a formar parte en un esmalte. Para ello se prepararon distintas suspensiones de esmalte cuya composición de la fracción sólida se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Composición (% en peso) de la fracción sólida de las mezclas utilizadas para la realización de los ensayos de solubilidad.

Materia prima	C 1	C 2	C3	C4
Frita	94	--	31	--
Nueva materia prima de boro (E-4972)	--	90	--	30
Cuarzo		4		
Corindón	--	--	13	11
Circón			7	7
Nefelina			27	23
Wollastonita	--	--	20	21
Caolín	6	6	6	6

Caracterización de los esmaltes

La caracterización de los esmaltes ha consistido en la realización de:

- Ensayo de fusión mediante microscopio de calefacción, en el cual se han determinado las temperaturas características: T_{IC} (inicio de contracción), T_{FC} (final de contracción), T_R (reblandecimiento), T_E (esfera), $T_{1/2}$ (semiesfera) y T_F (fusión).
- Análisis dilatométrico, determinándose los coeficientes de dilatación lineales, α_{50-300} y $\alpha_{300-500}$, y la temperatura de reblandecimiento dilatométrico (T_{RD}).
- Temperatura de sellado, o Intervalo de temperatura a la cual el esmalte se hace completamente impermeable. Es importante que no sea demasiado baja para evitar defectos superficiales (pinchados).
- Obtención y caracterización de probetas vidriadas. A las probetas vidriadas obtenidas a distintas temperaturas (1100°C para el esmalte de azulejo, 1140°C para el de pavimento gresificado y 1180°C para el de gres porcelánico) se les determinó el color, brillo y la resistencia química a los ácidos fuertes (clorhídrico y láctico) y las bases (hidróxido potásico) (UNE-EN ISO 10545-13:1998). En los vidriados destinados a la fabricación de pavimento gresificado y gres porcelánico se determinaron las propiedades mecánicas de dureza Vickers (EN 843-4: 2005), microdureza Berkovich (CEN/TS 1071-7), módulo de elasticidad (Young) (CEN/TS 1071-7), tenacidad (ASTM C 131:1996) y el ensayo de resistencia a la abrasión (UNE EN ISO 10545-7: 1999). Adicionalmente se realizó una caracterización microestructural de los vidriados mediante microscopía electrónica (MEB) y difracción de rayos X (DRX)
- Ensayos de planta piloto. Con el borato se procedió a preparar el esmalte en molinos discontinuo de bolas de alúmina, denominándolos "Piloto", posteriormente el esmalte se aplicó sobre soporte adecuado a sus características utilizando una campana.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Solubilidad de la nueva material prima

En la tabla 6 se indican los resultados obtenidos en mg L^{-1} solubilizados de los distintos cationes utilizando dos tipos de desfloculantes (TPF y NaPAA).

Tabla 6. Solubilidad (mg L^{-1}) intrínseca de la frita y de la nueva materia prima borácicas utilizando TPF y NaPAA como desfloculante

	B	Ca	Mg	K	Si
C1-TPF	370 ± 26	200 ± 21	16 ± 6	17 ± 4	326 ± 50
C2-TPF	579 ± 21	275 ± 33	19 ± 2	21 ± 6	305 ± 45
C1-NaPAA	259 ± 33	173 ± 18	3 ± 2	13 ± 3	214 ± 58
C2-NaPAA	547 ± 31	245 ± 29	8 ± 2	23 ± 6	300 ± 45
C3-TPF	138 ± 11	297 ± 38	11 ± 3	210 ± 11	447 ± 42
C4-TPF	237 ± 25	323 ± 41	14 ± 4	130 ± 10	492 ± 45
C3-NaPAA	97 ± 9	288 ± 26	9 ± 2	155 ± 10	480 ± 34
C4-NaPAA	242 ± 18	295 ± 25	11 ± 2	120 ± 9	512 ± 45

Como puede observarse, la cantidad de boro solubilizada por la suspensión preparada con el nuevo borato es similar, aunque algo superior a la solubilizada por la composición estándar con frita e inferior a la correspondiente a los otros boratos susceptibles de ser utilizados en la preparación de esmaltes cerámicos^[12]

De los cationes solubilizados, el Ca^{+2} ^[13] es el que tiene mayor influencia sobre el comportamiento reológico de las suspensiones, seguido del Mg^{+2} , incluso en concentraciones relativamente bajas ($10^{-2} \text{ M} \approx 400 \text{ mg Ca}^{+2} \text{ L}^{-1} \approx 250 \text{ mg Mg}^{+2} \text{ L}^{-1}$). Sin embargo, la presencia de K^{+} y B^{+3} tan sólo afecta al mencionado comportamiento reológico cuando se alcanzan concentraciones del orden de 10^{-1} M ($\approx 3900 \text{ mg K}^{+} \text{ L}^{-1} \approx 1100 \text{ mg B}^{+3} \text{ L}^{-1}$). De hecho, puede considerarse en la práctica que el K^{+} apenas altera las propiedades reológicas de las suspensiones.^[14]

A la vista de los datos mostrados en las tablas, se aprecia claramente que el boro es un elemento bastante soluble en comparación con otros cationes, debido a su elevada relación carga/masa, si bien no se supera la concentración de 1100 mg B.L^{-1} , a partir de la cual se ha demostrado^[14] que se ven afectadas las propiedades reológicas de las suspensiones de esmalte. El boro es solubilizado pues, por la nueva materia prima borácica en mucha menor proporción que otras materias primas borácicas, tanto sintéticas como naturales^[12], aunque lo es en una proporción ligeramente superior respecto a la frita, lo que lo hace viable en su utilización en la preparación de esmaltes cerámicos.

Formulación de esmaltes con la nueva materia prima de boro

Se han preparado esmaltes para azulejo (EMA), pavimento gresificado (EMG) y gres porcelánico (EMP). Todas ellas dan lugar a vidriados de aspecto mate, que es el acabado más habitual en los pavimentos. En el caso del esmalte para azulejo se ha elegido también un aspecto mate, aunque su uso no sea tan habitual, debido a la dificultad que se ha encontrado en obtener acabados brillantes con una adecuada textura.¹⁵

La caracterización de los tres esmaltes cerámicos (tabla 7) ha puesto de manifiesto que es posible preparar esmaltes para distintos tipos de baldosas cerámicas, sin la necesidad de utilizar fritas típicas como materia prima. Dichos esmaltes presentan características

similares a las presentadas por los esmaltes tradicionales, siendo el contenido en borato superior al 20 % en peso.

Tabla 7 Caracterización de los esmaltes obtenidos utilizando fritas (-F) y la nueva materia prima de boro E-4972 (-B)

		EMA-F	EMA-B	EMG-F	EMG-B	EMP-F	EMP-B
Composición del esmalte (% en peso)	Frita E-4972	64	--	25	--	25	--
	Cuarzo	--	32	--	24	--	24
	Wollastonita	--	--	4	4	4	4
	Feld. sódico	--	32	19	19	19	19
	Nefelina	30	28	--	7	--	7
	Óxido de cinc	--	--	25	17	25	17
	Corindón	--	--	2	4	2	4
	Circón	--	--	12	10	12	10
	Caolín	--	--	7	7	7	7
		8	8	6	8	6	8
Ensayo de fusión (°C)	T _{IC}	860	895	910	900	910	900
	T _{FC}	1020	1090	1105	1090	1105	1090
	T _R	1115	1110	1125	1140	1125	1140
	T _E	1130	1145	1150	1190	1150	1190
	T _{1/2}	1170	1185	1170	1225	1170	1225
	T _F	1205	1225	1225	1260	1225	1260
Expansión térmica dilatométrica	$\alpha_{50-300} \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	65	71	72	68	71	66
	$\alpha_{300-500} \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	74	71	72	71	72	67
	T _{RD} (°C)	792	1047	1050	975	1009	997
Temperatura de sellado	Intervalo (°C)	960-990	1020-1040	1060-1070	1040-1050	1060-1070	1040-1050
Color (piezas engobadas)	L*	92,1	90,7	89,6	90,2	90,4	91,9
	a*	-0,48	-0,79	-0,82	-0,55	-0,68	-0,43
	b*	5,11	6,27	2,39	2,05	3,68	3,28
	Ib	74,2	69,9	79,8	81,5	78,2	79,9
	Ia	10,0	12,0	4,4	3,9	7,0	6,4
Brillo	(Brillo) _{T(°C)}	(45) ₁₁₀₀	(30) ₁₁₀₀	(8) ₁₄₀₀	(4) ₁₁₄₀	(9) ₁₁₈₀	(6) ₁₁₈₀
Resistencia química ⁽¹⁾	HCl ⁽²⁾	GHB	GHB	GHB(v)	GHB	GHB(v)	GHB
	Ác. Láctico ⁽³⁾	GHA	GHA	GHB	GHB	GHB	GHB
	NaOH ⁽²⁾	GHA	GHA	GHA	GHA	GHA	GHA
Propiedades mecánicas	Dureza Vickers			5,4±0,1	5,6±0,2	5,5±0,3	5,3±0,3
	Microdureza Berkovich (GPa)			9,3±0,8	9,5±0,8	11,2±0,8	9,3±0,8
	Módulo de Elasticidad (GPa)			85	101	114	77
	Tenacidad (MPa•m ^{1/2})			0,9±0,1	1,1±0,1	1,1±0,1	1,0±0,1
	Resistencia a la abrasión (Pérdida de peso a 6000 rev (mg))			25±5	10±6	24±2	8±5

(1) GHA sin daños apreciables GHB daños apreciables al ser rayados con grafito y GHB(v) daños apreciables a simple vista (2) (18% v/v) (3) (0.1 kg L⁻¹)

Las características técnicas y estéticas de los vidriados para pavimento gresificado y gres porcelánico, así como las de los opacos brillantes y mates para azulejo, obtenidos a partir de esmaltes formulados con la nueva materia prima borácica, son en todo equiparables a las de sus homólogos comerciales obtenidos a partir de esmaltes fritados. En los

vidriados para gres y porcelánico, incluso se llega a mejorar la resistencia a la abrasión o la del ataque químico.

Función de la nueva materia prima de boro en la composición del esmalte

Si se realiza un ensayo térmico de fusión de un esmalte compuesto únicamente por materias primas (MP) y otros en los que se adiciona la nueva materia prima de boro (MP-B) o una frita (MP-F), se aprecia en ambos casos (Figura 2) una disminución del inicio de contracción debido a la generación de fase vítrea en el seno de dichos vidriados durante los primeros estadios de la sinterización. No obstante, el inicio de contracción para el caso de las fritas se produce a temperaturas algo más bajas, aunque el final de contracción coincide con el esmalte formulado con la nueva materia prima de boro. Esto es debido a que el intervalo de fusión para la frita es algo más amplia.

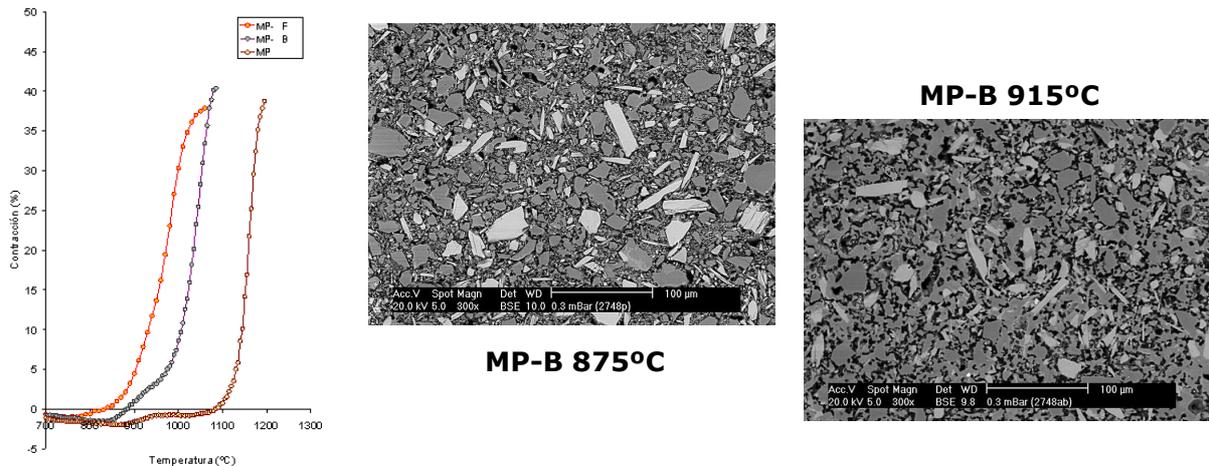


Figura 2 Curva de contracción de los esmaltes MP, MP-B y MP-F y las micrografías del esmalte preparado con materias primas y la nueva materia prima de boro durante los primeros estadios de la sinterización.

Los vidriados obtenidos a partir del borato se han caracterizado microestructuralmente. Para ello se han identificado las estructuras cristalinas presentes, mediante difracción de rayos X, y se ha observado, fotografiado y analizado una sección transversal del mismo con un microscopio electrónico de barrido, acoplada unidad de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDAX). En las figuras 3 a 5 se adjuntan las micrografías de la sección transversal de los vidriados, indicándose en ella las distintas estructuras cristalinas identificadas.

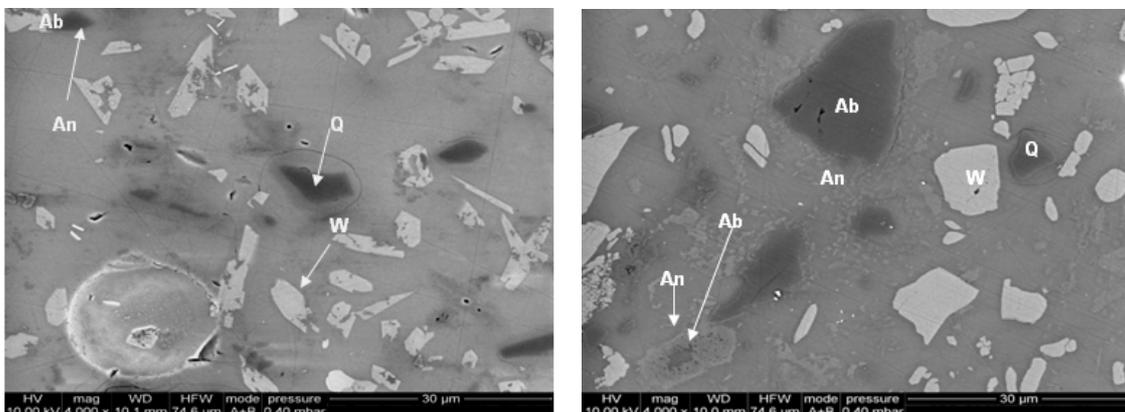


Figura 3 Sección transversal del vidriado EMA-F y EMA-B. Estructuras cristalinas identificadas: Q= Cuarzo (SiO_2), W= Wollastonita (CaSiO_3), An=Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y Ab= Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

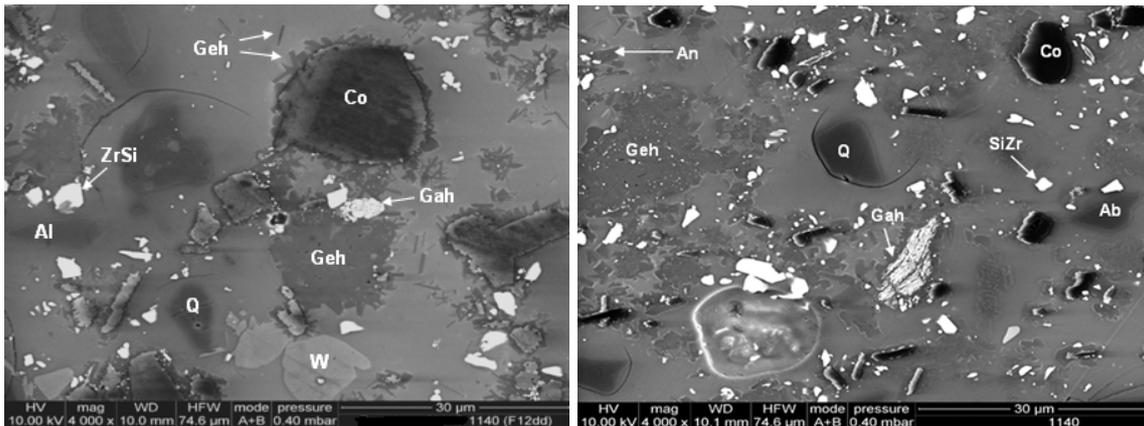


Figura 4 Sección transversal del vidriado EMG-F y EMG-V. Estructuras cristalinas identificadas: Q= Cuarzo (SiO_2), Co= Corindón (Al_2O_3), ZrSi= Circón (ZrSiO_4) y Geh= Gehlenita($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) (10 kV) (4000x)

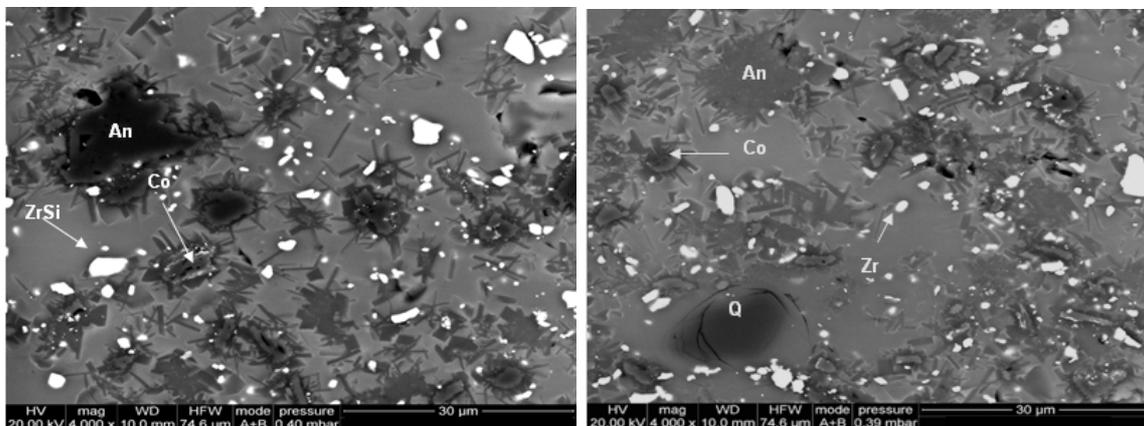


Figura 5 Sección transversal del vidriado PG. Estructuras cristalinas identificadas: ZrSi= Circón (ZrSiO_4), Co= Corindón (Al_2O_3), Geh= Gehlenita($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) y Gah= Gahnita (ZnAl_2O_4) (4000x) (20kV)

Dicha caracterización ha puesto de manifiesto que la microestructura de los esmaltes es similar y que la principal función del borato es la formación de fase vítrea, favoreciendo al igual que las fritas la formación, durante la cocción, de estructuras cristalinas que contengan algunos elementos del borato (Si, Al y Ca): Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y Gehlenita($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). Además, el borato es, en estos esmaltes, la fuente de las partículas de cuarzo identificadas.

Pruebas a escala de planta piloto

El equipo utilizado para realizar la molturación vía húmeda fue un molino de bolas, escala planta piloto (Figura 5), de 50cm de diámetro y 53cm de longitud útiles, lo cual supone un volumen útil de 104 dm^3 . La velocidad de giro a la que opera el molino es de 47 r.p.m. Los elementos molturantes utilizados fueron bolas de alúmina. Se prepararon los esmaltes EMA-B, EMG-B y EMP-B, para un contenido en sólidos del 72%, adicionando un 0,3% de desfloculante (TPF), un 0,3% de cola (CMC) y el 28% de agua. Una vez finalizada la etapa de molienda, el material fue descargado y tamizado en un vibrotamiz de luz de malla de $500 \mu\text{m}$. La aplicación del esmalte se realizó a escala piloto en una línea de esmaltado (Figura 5)

Las piezas obtenidas fueron cocidas en hornos industriales, a la temperatura requerida por el soporte. Las piezas fueron cocidas en dos empresas (Piloto-1 y Piloto-2) y los ciclos térmicos utilizados fueron los que disponía la empresa en el momento de llevar a cabo la cocción. En la tabla 8, se muestran las coordenadas cromáticas del esmalte tras su cocción industrial



Figura 6 Fotografía del molino utilizado para la realización de las pruebas y de la campana utilizada en la realización de las pruebas, previamente y durante el proceso de esmaltado

Tabla 8. Coordenadas cromáticas. Índices de blancura y amarillez y brillo de los esmaltes a escala de planta piloto formulados con la nueva materia prima de boro y los esmaltes de referencia

Referencia	T ^a (°C)	L*	a*	b*	Ib	Ia	Brillo
EMG	1140	89,6	-0,82	2,39	79,8	4,4	8
EMG-B-Piloto-1	1140	89,6	-0,58	2,75	78,7	5,3	5
EMG-B-Piloto-2	1140	89,0	-0,85	3,03	77,2	5,7	9
EMP	1180	90,4	-0,68	3,68	78,2	7,0	9
EMP-B-Piloto-1	1180	91,2	-0,49	4,02	76,9	7,8	8

Durante dicha cocción no apareció ningún problema, las piezas obtenidas tenían un buen aspecto superficial y no presentaban curvaturas significativas.

Estos resultados ponen de manifiesto que el esmalte obtenido empleando el borato no causa problemas durante el proceso de cocción de la baldosa y proporciona acabados vidriados de similares características a los obtenidos con fritas convencionales.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten extraer las siguientes conclusiones:

- ❑ Se ha demostrado la viabilidad de la utilización de un nuevo borato sintético (E-4972) (patent pending WO 2007/148101 A1) como materia prima para formular esmaltes.
- ❑ La proporción de boro solubilizado por la nueva materia prima analizada en este trabajo es baja, similar, aunque algo superior, a la de una frita cerámica convencional.
- ❑ Este nuevo borato forma fase vítrea con facilidad, pudiéndose utilizar como materia prima fundente de esmaltes cerámicos. Como prueba de ello, se han desarrollado con las mismas composiciones de esmaltes exentas de fritas susceptibles de ser utilizadas como recubrimientos de azulejos y pavimentos, con buenos resultados tanto desde el punto de vista estético como técnico.
- ❑ Es factible sustituir la totalidad de la frita por mezclas de materias primas y el nuevo borato sintético para obtener vidriados comerciales, en concreto, vidriados mates.
- ❑ Las características técnicas y estéticas de los vidriados para pavimento gresificado y gres porcelánico, así como las de los opacos brillantes y mates para azulejo, obtenidos a partir de esmaltes formulados con la nueva materia prima borácica, son en todo equiparables a las de sus homólogos comerciales obtenidos a partir de esmaltes fritos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] EPPLER, R.A.; OBSTLER, M. *Understanding glazes*. Westerville: ACERS, 2005.
- [2] TAYLOR, J.R.; BULL, A.C. *Ceramics glaze technology*. Oxford: Pergamon Press, 1986.
- [3] HATANAKA, K.; OHNUKI, T.; TOKI, T.; MATSUBARA, T. Frit for tile glaze, tile glaze, and method of producing tiles. EP 303402 A2
- [4] FRÖBERG, L., VANE-TEMPEST, S. y HUPA, L. Composición superficial y topografía de composiciones de esmaltes sin fritar sometidas a cocción rápida. En: *Qualicer 2004: VIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico*. Castellón: Cámara oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2004. Volumen I, pp. GI153-GI164.
- [5] MAZURA, N.V.; LEVITSKII, I.A. Use of wollastonita in nonfritted zirconium glazes. *Glass Ceram.* 63(7-8), 267-270, 2006.
- [6] MUKHAMEDZHANOVA M.T.; IRKAKHODZHAEVA, A.P. Synthesis of colored, nonfritted glazes based on mining-ore waste products. *Glass Ceram.*, 48 (7), 283-284, 1991.
- [7] SALAKOV, A.M.; SPIRINA, O.V.; REMIZNIKOVA, V.I.; KHOZIN, V.G. Low-melting glaze for structural ceramics. *Glass Ceram.* 58(5-6), 174-175, 2001
- [8] LEVITSKII, I.A.; PAPKO L.F. Nonfritted glazes using electroplating sludges. *Glass Ceram.*, 50(11-12), 476-481, 1993.
- [9] LEVITSKII, I.A. Unfritted matt glazes using plating sludges. *Glass Ceram.*, 50(8), 323-326, 1993.
- [10] ZUBEKHIN, A.P.; TABARINA, N.V., YATSENKO, N.D.; RATKOVA V.P. A resource-saving technology for fabricating tile. *Glass Ceram.*, 5(5-6), 161-163, 1996.
- [11] LEVITSKII, I.A.; BIRYUK, V.A. Colored nonfritted glazes from available raw materials for facade ceramics. *Glass Ceram.*, 52(1-2), 20-23, 1995.
- [12] GÓMEZ-TENA, M.P.; BOU, E.; MORENO, A.; COOK, S.; GALINDO, M. Nueva materia prima borácica como componente de esmaltes cerámicos. Estudio de su solubilidad en suspensiones acuosas concentradas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 48 (1), 45-52, 2009
- [13] NEGRE, F.; FELÍU, C.; MORENO, A.; SÁNCHEZ, E. Sánchez; BOU, E. Effect of frit cation release on rheological behaviour of glaze suspensions *Br. Ceram. Trans.*, 95(2), 53-57, 1996.
- [14] RASTEIRO, M.G.; SIMÕES, E.; JORGE, A.; GASSMAN, T. Effect of aging on glaze suspensions rheology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(6), 1693-1702, 2007.
- [15] GÓMEZ-TENA, M.P.; BOU, E.; MORENO, A.; COOK, S.; GALINDO, M. Fritless glaze compositions for tile single fast-firing process. *Interceram*, 58(2-3), 78-84, 2009.