

# ESTUDIO DEL EFECTO DEL TAMAÑO Y COMPOSICIÓN DE PARTÍCULAS INSOLUBLES EN LA INTERACCIÓN CON FRITAS PARA EL DESARROLLO DE ESMALTES

**A. Tamayo, M<sup>a</sup>.A. Mazo, F. Rubio, J. Sanguino, J. Rubio, J.L. Oteo**

Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Madrid. España.  
[aitanath@icv.csic.es](mailto:aitanath@icv.csic.es)

## RESUMEN

En este trabajo se han preparado esmaltes con diferentes contenidos del 0, 5, 10 y 20% en residuo de cuarzo y alúmina. Se ha observado como las partículas de cuarzo tienden a no mojarse por el esmalte o bien quedar prácticamente sin adherir a él en superficie dando lugar a efectos abrasivos. Por otro lado, las partículas de alúmina se mojan bien por el esmalte y pueden ser disueltas en él y si están en su superficie pueden dar efecto antideslizante. La estructura del esmalte cambia con la disolución de estas partículas, estando más despolimerizada a medida que hay más partículas en el esmalte.

## 1. INTRODUCCIÓN

La adición de ciertas partículas que durante la cocción no reaccionan con las partículas de frita para formar esmaltes, da lugar fenómenos que pueden ocasionar mejoras o bien defectos en desarrollo de dichos esmaltes. Una de las mejoras que se pueden encontrar es aquella relacionada con el deslizamiento, es decir con el desarrollo de pavimentos antideslizantes [1]. Por otro lado, dependiendo de la partícula y de su tamaño, pueden originarse defectos como son los poros o burbujas [2]. En este trabajo se ha analizado la interacción de diferentes tipos de partículas adicionadas para que su reacción con las partículas de frita durante la cocción fuese diferente. El trabajo se ha realizado a partir de microscopía óptica, microscopía electrónica-análisis semicuantitativo por EDS y por micro-espectroscopía Raman

## 2. EXPERIMENTAL

Se ha utilizado una frita transparente comúnmente empleada en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos. Como partículas aditivadas se ha utilizado un residuo constituido únicamente por partículas de alúmina y de cuarzo. Se ha preparado un esmalte con mezclas del 0, 5, 10 y 20% de contenido en residuo. El esmalte se ha cocido en ciclo convencional a 1150 °C y los azulejos obtenidos se han analizado por las técnicas anteriormente mencionadas. El microscopio óptico utilizado ha sido un Leica DM-LM, el microscopio electrónico de barrido ha sido un FE-SEM Hitachi 4700 S acoplado a un EDS-Noran, y el microspectrómetro Raman ha sido un Renishaw in Via utilizando láser de 514 nm realizándose la media de 10 análisis. Se ha utilizado el sistema Ramana Confocal y StreamLine para analizar superficies de 50x50 mm<sup>2</sup> y profundidades de 20 µm.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la microestructura de los esmaltes obtenidos ya sea en su superficie como en corte transversal. Puede observarse como en la superficie del esmalte el vidrio formado tiende a mojar a las partículas de residuo llegando a cubrirlas total o parcialmente. Por otro lado, en el corte transversal se observa cómo el esmalte tiende a desplazar las partículas de residuo hacia la superficie, hecho que es debido a la modificación de la tensión superficial por la partícula de residuo. Este desplazamiento origina irregularidades superficiales que dan lugar a una modificación de su rugosidad, de ahí su efecto de antideslizante. Sin embargo, en la Figura 1-d se aprecia cómo en dicha irregularidad existen al menos dos cuya composición se da en la Tabla 1.

Óxido	(1)	(2)	(3)
SiO <sub>2</sub>	95.3	68.1	26.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	10.7	63.3
CaO	1.3	8.3	0.7

Tabla 1. Composición química en los puntos de la Figura 1

En esta Tabla se observa como la partícula de cuarzo es desplazada hacia la superficie del esmalte, estando otra partícula de alúmina debajo de ella y embebida en el propio esmalte.

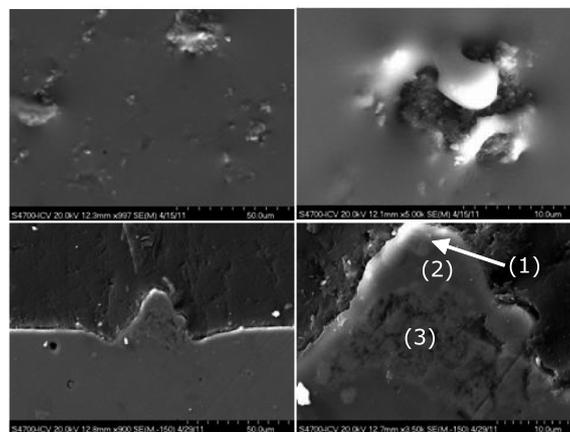


Figura 1. Microestructuras de esmaltes. Superficial (a y b). Transversal (c y d).

Este efecto se ha encontrado otras veces, ya sea en el interior del esmalte como en la superficie, tal y como se muestra en la Figura 2. En esta Figura se observan diferentes partículas embebidas en el esmalte y no disueltas en él y cuya composición se recoge en la Tabla 2. A partir de los resultados de la Figura 2 y de la Tabla 2 se comprueba que las partículas de cuarzo no quedan embebidas en el esmalte o bien son rechazadas por él formando o bien burbujas (poros) si están en su interior o bien rugosidades si están en su superficie. Estas rugosidades debidas a las partículas de cuarzo son bastante cortantes de ahí que su efecto antideslizamiento sea más bien de tipo abrasivo.

Por otro lado, las partículas de alúmina quedan embebidas en el esmalte y son mojadas por él dando lugar a rugosidades de tamaño micrométrico si están en su superficie. En este caso el efecto antideslizante es dependiente del contenido en dichas partículas o de la cantidad de ellas que queden en su superficie.

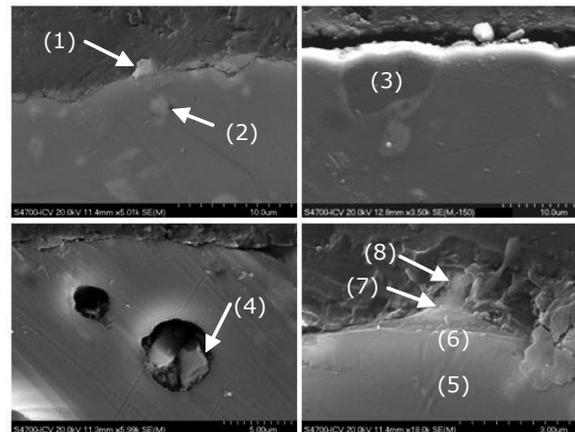


Figura 2. Microestructura de esmaltes en superficie.

Óxido	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
SiO <sub>2</sub>	94.6	42.5	32.6	95.3	50.1	59.1	65.11	71.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	50.3	60.1	2.1	34.3	30.7	23.6	16.4
CaO	1.5	2.6	0.7	1.4	11.1	8.2	8.5	8.3

Tabla 2. Composición química en los puntos de Figura 2.

Los análisis realizados mediante espectroscopía Raman en estas muestras se recogen en la Figura 3. Se puede apreciar que a medida que aumenta el contenido en residuo en el esmalte los espectros poseen bandas menos definidas. Esto es debido a que parte de las partículas añadidas se disuelven en el esmalte rompiendo la estructura de él. El grado de vitrificación del esmalte se ha calculado a partir del índice de polimerización IP [3], siendo de 0.86, 0.62, 0.40 y 0.16 para adiciones del 0, 5, 10 y 20% de partículas de residuo. Teniendo en cuenta que el IP de sílice vítrea está próximo a 0.92 estos valores muestran claramente cómo se despolimeriza la red vítrea a medida que se añaden las partículas de residuo.

Realizando el análisis confocal mediante el procedimiento StreamLine se ha conseguido profundizar en el esmalte hasta 30  $\mu\text{m}$ . Los resultados de IP ha variado desde 0.40 a 0.14 en el esmalte con el 10% de residuo, y entre 0.16 y 0.17 en el que contiene el 20%. Esto indica que dependiendo de la zona analizada el vidrio del esmalte puede estar más despolimerizado en función de si las partículas de residuo se han disuelto en él. Así cuando la disolución es máxima la polimerización (IP) del retículo vítreo es mínima.

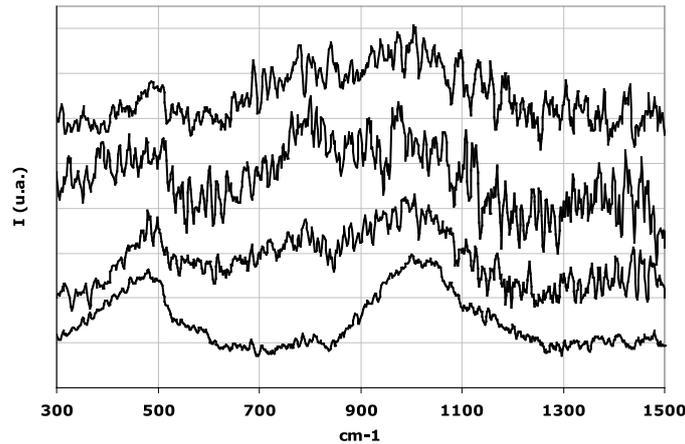


Figura 3.- Espectros Raman de esmaltes con partículas adicionadas.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha mostrado como la adición de partículas de alúmina y cuarzo de un residuo dan lugar a fenómenos diferentes en la microestructura y estructura del esmalte. Así las partículas de cuarzo no son mojadas por el esmalte y si están en superficie son empujadas hasta quedar sin adherir, lo que puede dar lugar a efectos abrasivos, mientras que las partículas de alúmina son bien embebidas en el esmalte provocando rugosidades que pueden servir como efecto anti-deslizante. La estructura del esmalte cambia con la disolución de estas partículas, estando más despolimerizada a medida que hay más partículas en el esmalte.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] O. Ruiz, F. Sanmiguel, C. Gargori, G. Monrós, R. Lahoz, I. de Francisco. Estudio de la microestructura superficial de pavimentos cerámicos con propiedades antideslizantes. *Qualicer 2010*. Castellón.
- [2] E. Solera, T. Sierra, M. Villegas, A.C. Caballero, J.F. Fernández, J. de Frutos. Estudio de la porosidad de la superficie en esmaltes cristalinos. *Qualicer 2006*. Castellón.
- [3] S. Pérez-Villar, J. Rubio, J. L. Oteo. Study of colour and structural changes in silver painted medieval glasses. *J. Non-Crystalline Solids*. 354 (2008) 1833 - 1844.