

Esmaltes especiales para soportes de gres porcelánico

M. T. TICHELL*, J. BAKALI*, A. PASCUAL*, L. SANCHEZ-MUÑOZ**, I. NEBOT-DIAZ** Y J. B. CARDA**

* Esmaltes, S. A., L'Alcora (Castellón)

** Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. E.S.T.C.E., Universidad Jaume I, Castellón

A través del presente trabajo, se ha obtenido un esmalte cerámico compatible con la pasta del gres porcelánico y que presenta buena adaptabilidad esmalte-soporte. Dada la orientación de su aplicabilidad industrial, se ha partido de materias primas industriales, formulando composiciones de fritas transparentes y opacas para que una vez aplicados sobre soportes de gres porcelánico y en un proceso de monococción, desvitrifiquen cristalizaciones de silicato de circonio y aluminato de calcio. Los materiales desarrollados se han caracterizado estructural y microestructuralmente. Por último, se han determinado los parámetros de calidad y se ha diseñado la introducción de pigmentos bajo el punto de vista del control de estabilidad de los mismos.

Palabras clave: cerámica, gres porcelánico, esmaltes, fritas, caracterización estructural y microestructural.

Special enamels for porcelained stoneware substrates

In the present work, a ceramic glaze compatible with the porcelained stoneware body and presenting a good glaze-body adaptability, has been obtained. Taking into account its industrial applicability, we have started from industrial raw materials, formulating compositions of transparent and opaque frits so as to, once applied on porcelained stoneware bodies, and in a monofiring process, have zircon and calcium aluminate crystallizations devitrify. The materials developed have been structurally and microstructurally characterized. To finish, the quality parameters have been determined, and the introduction of pigments has been designed, always bearing in mind the control of their stability.

Keywords: ceramic, porcelained stoneware, glaze enamels, frits, structural and microstructural characterization.

1.- OBJETIVOS.

El objetivo principal del presente estudio, ha sido el desarrollar unos vidriados cerámicos (esmaltes) a partir de fritas compatibles con la pasta de gres porcelánico que actualmente se comercializa en el sector, adaptados a ciclos industriales de monococción y que permiten una buena adaptabilidad esmalte-soporte, mayor resistencia al ataque de agentes químicos y manchas, y que posibilitan la eliminación de la rugosidad superficial del gres porcelánico sin necesidad de pulir por el hecho de cubrir la superficie con el esmalte, así como los requerimientos estéticos necesarios en el campo del diseño cerámico.

2.- INTRODUCCIÓN.

En primer lugar, realizaremos unas breves definiciones que por ser básicas, nos permiten situarnos en lo que va a ser el motivo principal de la presente ponencia.

Así es conocido que un vidriado o un esmalte cerámico es un vidrio que se aplica sobre un soporte cerámico con la finalidad de protección o decoración del producto cerámico final. Estos materiales son fundamentalmente, mezclas complejas de silicatos y/o boratos formulados básicamente al igual que los vidrios con tres tipos de componentes fundamentales: óxidos

1.- OBJECTIVES

The main objective of this paper has been to develop ceramic glaze enamels from frits compatible with porcelained stoneware bodies nowadays being used in the market. The enamels have been adapted to industrial monofiring cycles allowing for a good glaze-body adaptability and higher resistance to chemical agents and spots. Because the enamels cover the surface of the porcelain stoneware tile, the roughness of its surface can be eliminated thus complying with the aesthetic specifications required in the field of ceramic design.

2.- INTRODUCTION

First of all, some short definitions will be given which will help focus our attention on the main objective of the present paper.

As it is known, an enamel, or a glaze enamel, is applied on to a ceramic substrate in order to protect or decorate the final ceramic product. These materials are basically complex mixtures of silicates and/or borates formulated, as most glazes are, with three essential components: oxides which can form a glass network, modifying oxides, and intermediate oxides (1-3).

formadores de red vítrea - óxidos modificadores y óxidos intermedios (1-3).

Por lo tanto, para la producción de vidriados o esmaltes, y bajo el punto de vista de evitar defectos, optimizar el producto o desarrollar nuevos esmaltes, se deberá tener en cuenta el control de los fenómenos tales como los de inmiscibilidad, nucleación y cristalización que son característicos de las composiciones vítreas (4).

Sin embargo, también es conocido por el sector productivo que si bien es tan importante controlar las condiciones físicas y químicas de los esmaltes, también lo es el considerar las interacciones de éste con el propio soporte cerámico así como la influencia de la naturaleza del mismo soporte.

La producción cerámica de pavimentos y revestimientos cerámicos ha tomado un crecimiento muy espectacular en los últimos años, siendo la característica de la producción en Europa (Italia y España, principalmente), orientarse hacia la fabricación de productos más tecnológicos, como es el caso del gres porcelánico. Sin embargo, uno de los principales problemas que plantea éste nuevo producto es la posibilidad de ser esmaltado y por lo tanto, su decoración.

Por otra parte, la actual producción de gres porcelánico va dirigida al tratamiento de pulido. Esto plantea una serie de inconvenientes como son: disminución de la resistencia mecánica y química, lo que favorece un desgaste del material con la imposibilidad de volver a ser pulido. También permite un mayor ataque a las manchas, ya que en el proceso de pulido queda el material con cierta porosidad abierta. Por último, otro gran inconveniente en este proceso de pulido, es que disminuye la rentabilidad de la producción.

Con la introducción de nuevos esmaltes estables a altas temperaturas, se consigue obviar toda esta problemática permitiendo a través del desarrollo de nuevas tecnologías de aplicación de esmaltes y serigrafías, abrir un nuevo horizonte de buenas perspectivas en el campo del diseño cerámico y consecuentemente, en el desarrollo productivo del gres porcelánico (6).

En último lugar, la formulación de esmaltes para alta temperatura presenta un inconveniente como es el proceso de fritado, ya que requiere altas temperaturas de fusión de las fritas para conseguir esmaltes de ciclos de cocción en el intervalo de 1200 a 1250°C, adaptados a la producción del gres porcelánico. Este último punto ha sido el objetivo principal del presente trabajo.

3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Se ha partido de diferentes soportes de gres porcelánico de producción industrial, en los que se ha analizado la composición corres-

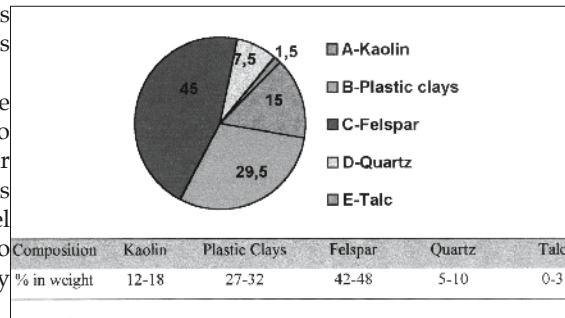


Figure 1. Mineral composition of a porcelain stoneware body and percentage in weight.

Figura 1. Composición mineralógica de una pasta de gres porcelánico, junto con el porcentaje en peso.

Therefore, in order to produce flawless enamels, or glaze enamels, while at the same time obtaining the best possible product and being able to develop new enamels, phenomena such as immiscibility, nucleation, and crystallization, characteristics of vitreous compositions, will have to be controlled. (4).

However, as it is well known among manufacturers, it is as important to control the physical and chemical conditions of the enamel as it is to consider the interactions of it with the ceramic substrate and the influence the enamel can have on the substrate.

The production of ceramic floor and wall tiles has boomed in recent years. Manufacturers in Spain and Italy tend to produce high technology products, like porcelain stoneware. However, one of the problems this product presents is that of its decoration when glazing it.

On the other hand, the present-day production of porcelain stoneware turns towards its polishing. This presents several problems: reduction of mechanical and chemical resistance, thus favouring the material to wear out becoming impossible to re-polish it, appearance of spots since the polishing makes the tile to become porous, and a less profitable production process.

With the introduction of new enamels stable at higher temperatures, all these problems can be obviated. The development of new technologies to apply glazes and screening oils, opens new perspectives in the field of ceramic design and thus, in the development of porcelain stoneware production (6).

Finally, the formulation of high temperature enamels presents a difficulty in the fritting process which requires high melting temperatures for frits if enamels for firing cycles between 1200°C are to be achieved and adapted to porcelain stoneware tile production. This last question has been the main objective of the present study.

3. EXPERIMENTAL DEVELOPMENTS

Materials and procedures

The compositions of different porcelain stoneware substrates used in the industry have been analyzed to find out the thermal behaviour and the later interaction with the enamel.

The mineral composition of a conventional porcelain stoneware substrate is that shown in fig.1. The chemical analysis, in percentages, is also shown in the same figure. (7).

The ceramic industry produces two types of porcelain stoneware substrates: one composed of a basic mixture and a second one

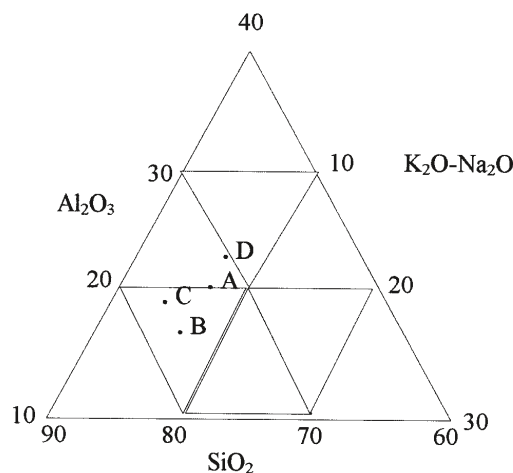


Figura 2. Diagrama ternario de los principales componentes indicados en la tabla I, (7).

Figure 2. Ternary diagram of the major components indicated in table I (7).

pondiente para poder conocer su comportamiento térmico y su interacción posterior con el esmalte.

La composición mineralógica de una pasta convencional de gres porcelánico es la que se representa en la figura 1 (composición mineralógica de una pasta de gres porcelánico, junto con el porcentaje en peso), indicándose también el análisis químico porcentual (7).

Hay que destacar que en la industria cerámica se fabrican dos tipologías de soportes de gres porcelánico: el llamado soporte de pasta base y super blanco. En la tabla I se indica un análisis químico típico de cada uno de ellos(7).

La representación gráfica de los componentes mayoritarios indicados en la tabla I, se pueden ver en la figura 2 (diagrama ternario de los principales componentes indicados en la tabla I, (7)).

Así, en primer lugar, se ha estudiado el soporte base sobre el que se van a realizar las pruebas de esmaltado obteniendo el análisis mineralógico a través de difracción de rayos- X (DRX), con un equipo SIEMENS, serie D5000, y se ha completado éste con un estudio microestructural y microanalítico a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido y microanálisis (MEB/EDX), utilizando para ello un equipo LEO, serie 6300, dotado de un espectrómetro de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), modelo Link de Oxford.

Por último se ha analizado el comportamiento térmico de la pasta a través del análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), con un analizador simultáneo METTLER Toledo, modelo TGA/SDTA 851 y también el comportamiento dilatométrico de la misma con un dilatómetro BÄHR, modelo DIL801L.

En el estudio del desarrollo de esmaltes estables para gres porcelánico, se han tenido en cuenta las características más importantes que debe reunir éste, como son:

- elevada resistencia a la abrasión, o como mínimo que no disminuyan las que requieren los materiales con las mismas características.
- baja porosidad e impermeabilidad.
- ausencia de sustancias contaminantes o agresivas hacia el medioambiente, en general.

Desde el punto de vista químico, el vidriado a desarrollar debe tener unas características de estabilidad a altas temperaturas, por lo que en su estudio se tendrá que tener en cuenta en muchos casos la reducción de materiales más fundentes a costa de aumentar el contenido de materias primas más refractarias, tales como feldespatos, caolín, etc...

Las fritas que actualmente se están desarrollando en este campo son del tipo de fritas de calcio-cinc y bario-cinc, con el objetivo de obtener altos puntos de reblandecimiento y baja viscosidad (8).

Por este motivo, se han seleccionado cuatro composiciones de fritas: A, B, C y D, así como un engobe (E), cuyas características se indican en la tabla II.

De todas las fritas desarrolladas, a partir de materias primas industriales, se ha obtenido el análisis químico correspondiente, mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX), con un equipo SIEMENS, modelo SRS 3000.

Asimismo, en las fritas desarrolladas se ha estudiado el comportamiento térmico, mediante un microscopio de calefacción MISURA modelo 2.1.

También, se ha evaluado la calidad de la fusión analizando la cantidad de infundidos mediante microscopía óptica con un microscopio OLIMPUS SZ-40 (MO).

A partir de estas fritas base se han desarrollado los siguientes

TABLA I. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ALGUNAS PASTAS DE GRES PORCELÁNICO DE BASE Y SUPER BLANCO (7).

TABLE I. CHEMICAL COMPOSITION FOR BASIC AND SUPER WHITE PORCELAIN STONEWARE PASTES (7).

Oxide % in weight	Basic porcelain stoneware		Super white porcelain stoneware	
	A	B	C	D
SiO ₂	67.0	71.0	68.0	64.0
Al ₂ O ₃	21.0	18.0	18.0	21.0
K ₂ O	1.7	1.8	1.4	2.9
Na ₂ O	4.5	4.0	3.5	3.9
CaO + MgO	0.8	0.9	0.7	0.7
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	0.8	0.9	0.6	1.0
ZrO ₂	-	-	4.4	3.1
P.F.	4.2	3.4	3.4	3.4

TABLA II. COMPOSICIONES CUALITATIVAS DE LAS FRITAS DESARROLLADAS PARA SU APLICACIÓN COMO ESMALTES DE GRES PORCELÁNICO.

TABLE II. QUALITATIVE COMPOSITIONS OF FRITS DEVELOPED TO BE APPLIED AS ENAMELS FOR PORCELAIN STONEWARE TILES.

Frit Reference	Oxide Weights %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O - K ₂ O	MgO-CaO	Others
A	60	15	0.5	17	10.5
B	65	12	4	12	7
C	55	10	1	15	19
D	55	10	1.5	13	20.5
E	55	30	5	-	10

denominated super white. Table I shows the typical chemical analysis for each one of them.

The major components above indicated are graphically shown in figure 2.

First of all, the base substrate on which the glaze is going to be applied, has been studied. The mineral analysis has been done using a SIEMENS D 5000 X-ray diffraction equipment (XRD), together with a microstructural-microanalytical study by a scanning electronic microscopy (SEM) and microanalysis using a LEO 6300 equipped with an X-ray dispersor of energies (XDE) LINK OXFORD.

Finally, the thermal behaviour of the paste has also been studied by differential and gravimetric thermal analysis (DTA/TGA) with a TGA/SDTA 851 METLER TOLEDO simultaneous analyzer. The dilatometric behaviour of the paste has been analyzed with BÄHR-DIL 801L dilatometer.

The following have been considered the most important characteristics stable porcelain stoneware enamels should have:

- High abrasion resistance.
- Low porosity and impermeability.
- Absence of substances environmentally pollutant or aggressive.

These characteristics have been taken into consideration when developing the above mentioned type of enamels.

From a chemical point of view, the enamel to be developed must be stable at high temperatures. This means having to increase the content of more refractory raw materials, such as feldspar, kaolin, etc. to the detriment of more melting materials whose content would have to be reduced.

esmaltes indicados en la tabla III (esmaltes diseñados y propiedades requeridas).

Los esmaltes obtenidos han sido preparados molturando la frita base correspondiente con caolín, junto con aditivos cerámicos para regular la reología y agua, obteniendo una barbotina cuyas especificaciones de densidad y viscosidad son los indicados en la tabla IV (condiciones reológicas de densidad y viscosidad de las barbotinas correspondientes a los esmaltes elaborados).

Una vez obtenida la barbotina correspondiente a los esmaltes, éstos han sido aplicados en campana sobre plaquetas de gres porcelánico tipo "base", en la cantidad de 0.06 gr/cm².

TABLA III. ESMALTES DISEÑADOS Y PROPIEDADES REQUERIDAS.

TABLE III. ENAMELS DESIGNED AND CHARACTERISTICS REQUIRED.

Enamel reference	Characteristics
A1	Glossy, transparent enamel with frit A
A2	Glossy, transparent enamel colored with a black, commercial pigment and frit A
B1	Glossy, transparent enamel with frit B.
C1	Glossy, opaque enamel with frit C.
D1	Glossy, semi-opaque enamel with frit D
E	Engobe with non-fritted components for interface between porcelain stoneware substrate and enamel

TABLA IV. CONDICIONES REOLÓGICAS DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD DE LAS BARBOTINAS CORRESPONDIENTES A LOS ESMALTES ELABORADOS.

TABLE IV. RHEOLOGIC DENSITY AND VISCOSITY CONDITIONS FOR SLOP CORRESPONDING TO THE ENAMELS PRODUCED.

Density (gr/cm ³)	Viscosity (s)
1.840	60

TABLA V. VALORES DE LAS TEMPERATURAS DE SINTERIZACIÓN, REBLANDECIMIENTO, ESFERA, MEDIA ESFERA Y DE FUSIÓN DE LOS ESMALTES PREPARADOS.

TABLE V. TEMPERATURE VALUES FOR SINTERING, SOFTENING, SPHERE, SEMI-SPHERE, AND FUSION OF THE ENAMELS PREPARED.

Temperature	A	B	C	D
Sintering	900	920	905	940
Softening	1130	1135	1100	1120
Sphere	no sphere	1215	no sphereno sphere	
Semi-sphere	1240	1290	1240	no sphere
Fusion	1270	1340	1295	1390

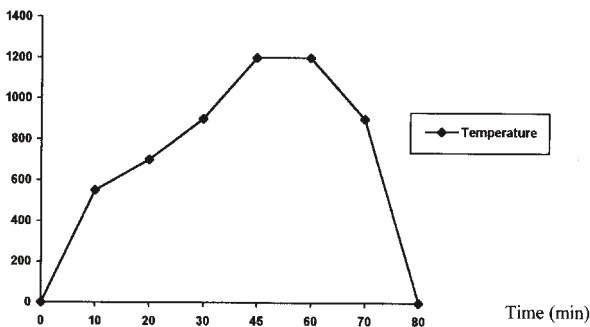


Figura 3. Ciclo térmico seguido en la monococción de las plaquetas de gres porcelánico esmaltado.

Figure 3. Thermal cycle used in the monofiring process of glazed porcelain stoneware samples.

The frits nowadays being developed are calcium-zinc and barium-zinc based. The aim is to obtain high softening peaks and low viscosity (8).

For this reason, four different frit compositions have been selected: A, B, C, and D. The engobe E has also been studied. Their characteristics are indicated in table II.

All frits developed from industrial raw materials have been chemically analyzed using an X-ray fluorescent spectrometer (FRX) SIEMENS SRS 3000. The thermal behaviour of these frits has also been measured by means of a heating microscope MISURA 2.1.

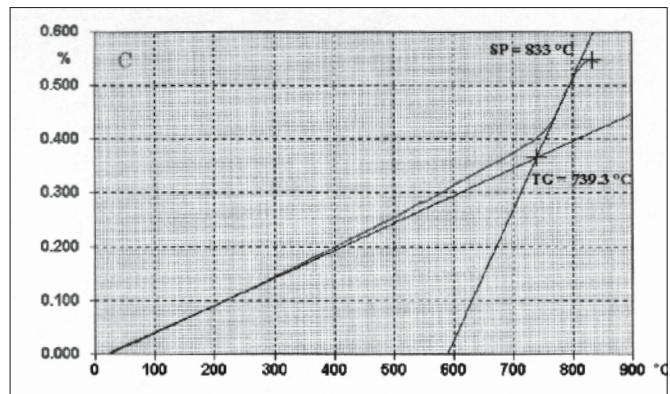
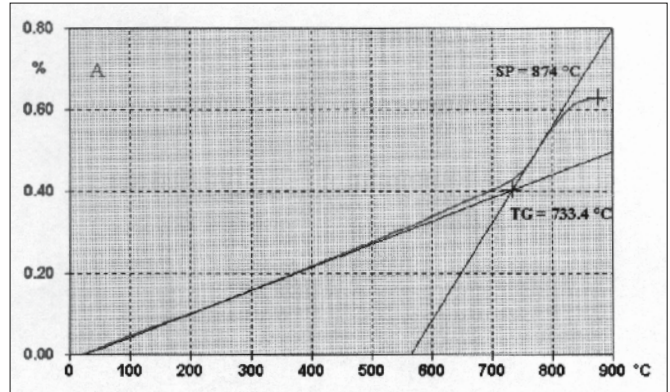
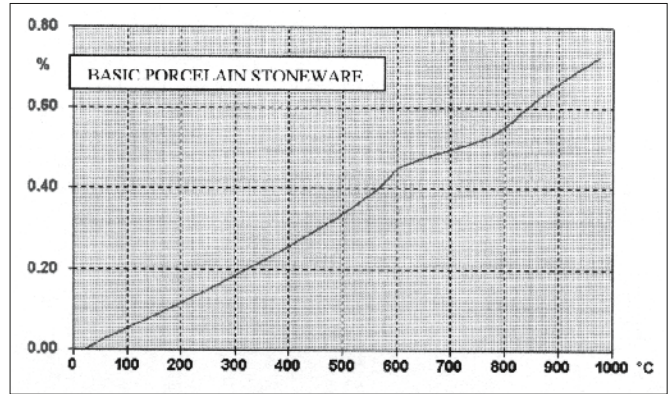


Figura 4a. Representación gráfica del % de contracción lineal frente a la temperatura en el soporte de gres porcelánico estudiado.

Figura 4b. Representación gráfica del % de contracción lineal frente a la temperatura en los esmaltes desarrollados, transparente (A) y opaco (C).

Figure 4a. Representation of the lineal percentage of contraction as opposed to temperature in the porcelain stoneware substrate studied.

Figure 4b. Representation of the lineal percentage of contraction as opposed to temperature in enamels developed: A, transparent; B, opaque.

Las plaquetas son previamente secadas en estufa para posteriormente ser sometidos a un ciclo térmico que se sigue en la producción industrial de gres porcelánico, el cual ha sido de 1200 °C durante 80 minutos en un horno eléctrico, según se muestra en la figura 3 (ciclo térmico seguido en la monococción de las plaquetas de gres porcelánico esmaltado).

Después de cocidas las plaquetas esmaltadas, se han analizado la presencia de fases cristalinas en el vidriado mediante DRX, así como también se ha estudiado la microestructura a través de la microscopía electrónica (MEB/EDX), esto es: análisis de la presencia/ ausencia de porosidad, distribución de los componentes químicos e interacción de la interfase soporte-esmalte.

Por otra parte, se han parametrizado los controles de calidad de las plaquetas esmaltadas, como son: ausencia de defectos en la superficie esmaltada, adaptabilidad soporte-esmalte, grado de opacidad mediante un colorímetro MINOLTA y analizando el índice de blancura, análisis del índice de refracción (brillo) a través de un bríllómetro MULTIGROSS midiendo a 20°, así como la determinación de los valores de resistencia mecánica, microdureza Vickers, con un microdurómetro MATSUZAWA MHT-1, aplicando 100 gramos de fuerza durante 25 segundos.

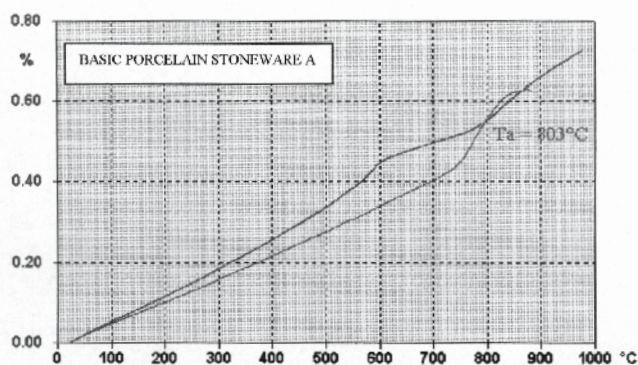


Figura 5. Estudio comparativo del comportamiento térmico del soporte de gres porcelánico y el esmalte desarrollado de referencia A.

Figure 5. Comparative study of the thermal behaviour experienced by the porcelain stoneware substrate and the enamel developed, reference A.

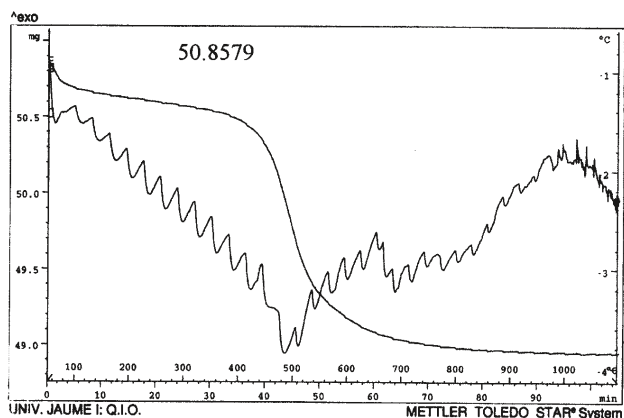


Figura 6. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la pasta de gres porcelánico.

Figure 6. DTA/TGA of a porcelain stoneware body.

The quality of the fusion has been evaluated by analyzing the amount of non-melted materials. For this, an OLIMPUS SZ-40 (MO) optical microscope has been used.

From these basic frits, those enamels indicated in table III have been developed.

The enamels obtained have been prepared by milling together the corresponding basic frit and kaolin. Ceramic additives were added to regulate rheology and water. A slip was obtained whose density and viscosity specifications have been indicated in table IV.

Once the slips have been obtained, they have been applied (0.06grs./sq.cm) onto conventional porcelain stoneware substrates by bell waterfall.

The samples have been previously dried up in a drier so as to be later on fired using the same cycle as that used by manufacturers of porcelain stoneware: 1200°C during 80 minutes in an electric kiln as per figure 3.

After firing, the presence of crystalline phases in the enamels has been analyzed by XRD. The microstructure has also been checked by SEM/XDE to detect presence or absence of porosity, distribution of chemical components, and interaction of the substrate-enamel interface.

On the other hand, other quality control parameters have also been checked; namely, absence of flaws on the glazed surface, adaptability substrate-enamel, opacity degree using a Minolta colorimeter while, at the same time, analyzing the white index, refraction index analysis using a Multigross gloss meter at 20°C, determining mechanical resistance values, and Vickers microhardness, by using a MATSUZAWA MHT 1 microhardness, 100grs. force during 25 seconds.

TABLA VII. PARÁMETROS DE CALIDAD OBTENIDOS EN LAS PLAQUETAS DE GRES PORCELÁNICO ESMALTADAS.

TABLA VII. QUALITY PARAMETERS OBTAINED ON THE GLAZED PORCELAIN STONEWARE SAMPLES.

Sample reference	Mohs hardness	Vickers Microhardness (Kgf/mm ³)	White Index	Gloss (GU)
PEA1	5	514	47.96	92.6
PA1	5	494	26.08	93.3
PA2*	5	494	-	92.4
PB1	5	514	23.43	90.6
PC1	5	494	63.45	68.8
PD1	5	514	54.98	72.5
Body	-	-	20.68	-

* sample colored with a black pigment.

TABLA VI. RESULTADOS DEL ANÁLISIS MEDIANTE DRX REALIZADO A LAS PLAQUETAS ESMALTADAS Y COCIDAS A 1200°C.

TABLE VI. XRD RESULTS. SAMPLES GLAZED AND FIRED AT 1200°C.

Sample/Enamel	Structure	Aspect
A1	Amorphous. Presents vitreous halo	Transparent, glossy.
A2	small Fe ₂ O ₃ peaks.	Black, glossy.
B1	Amorphous. Presents vitreous halo	Transparent, glossy.
C1	Pronounced ZrSiO ₄ peaks	Opaque, glossy.
D1	Pronounced Ca ₃ Al ₂ O ₆ and ZrSiO ₄ peaks.	Semiopaque, glossy.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se han obtenido los siguientes resultados a partir de las experiencias programadas e indicadas en el anterior apartado.

Así, en la figura 4 se representa el comportamiento dilatométrico del soporte de gres porcelánico y de los esmaltes desarrollados, y en la figura 5 se representa el estudio comparativo del soporte con uno de los esmaltes desarrollados, de referencia A, mostrándose en éste último gráfico y a título comparativo el buen acuerdo conseguido entre ambos, consiguiendo los mismos resultados con las fritas B y C.

Por otra parte, se ha estudiado mediante ATD/TG las transformaciones térmicas que realiza el soporte con la temperatura. En la figura 6 se representa el ATD/TG de una muestra de pasta de gres porcelánico base, calcinada hasta 1100 °C.

Según se desprende de las curvas ATD/TG representados en la figura 6, aparece una pérdida de peso en el TG entre 380 y 680 °C, evaluada en un 2.9%. Esta pérdida de peso está asociada a la pérdida de grupos hidroxilos de las arcillas y el caolín. Así lo manifiesta también el ATD, donde evidencia un pico endotérmico hacia los 500 °C, provocados por este fenómeno. Aparecen también otros picos endotérmicos menos intensos en el ATD en el rango entre 700 y 900 °C, achacables a transformaciones de la caolinita con una pérdida de peso, así como también un pico exotérmico localizado hacia los 1000 °C y que no se acompaña de pérdida de peso y que puede estar asociado a una cristalización.

4.- RESULTS AND DISCUSSION

According to the above mentioned programmed experiments, the following results have been obtained.

The dilatometric behaviour of the porcelain stoneware substrate together with the enamels achieved, can be seen in figure 4. Figure 5 represents the comparative study carried out between the substrate and one of the enamels obtained, ref. A. As can be seen in this last figure, both have achieved a good fit in comparative terms. The same results have been obtained with frits B and C.

On the other hand, the thermal changes experienced by the substrate, have been measured by DTA/TGA. Figure 6 shows the DTA/TGA measurements of a basic porcelain stoneware body fired up to 1100°C.

It can be deduced from the DTA/TGA curves, figure 6, that between 380 and 680°C there has been a weight loss of approximately 2.9%. This is associated to the loss of groups of hydroxides present in clays and kaolins. The DTA also evidences an endothermic peak towards 500°C originated by this same phenomenon. Other endothermic peaks less intense can be seen in the DTA between 700 and 900°C. They can be attributable to a weight loss of kaolinite formations. An exothermic peak is present at approximately 1000°C. The absence of weight loss can be associated to crystallization.

By using a heating microscopy, it has become evident that the different enamels developed have good behaviour. It has

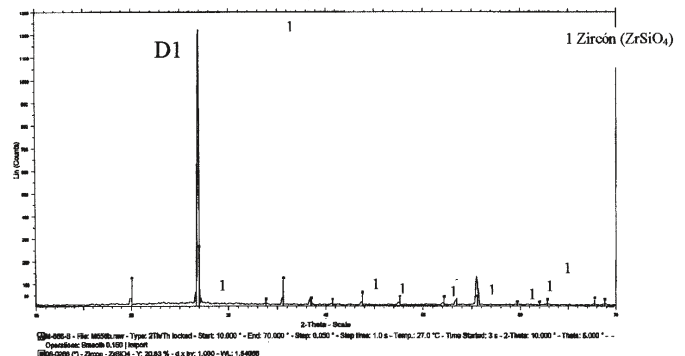
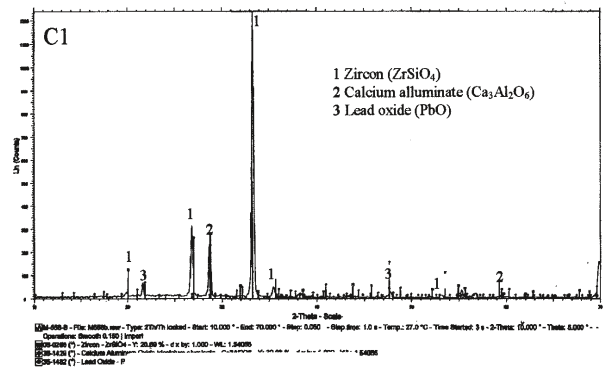
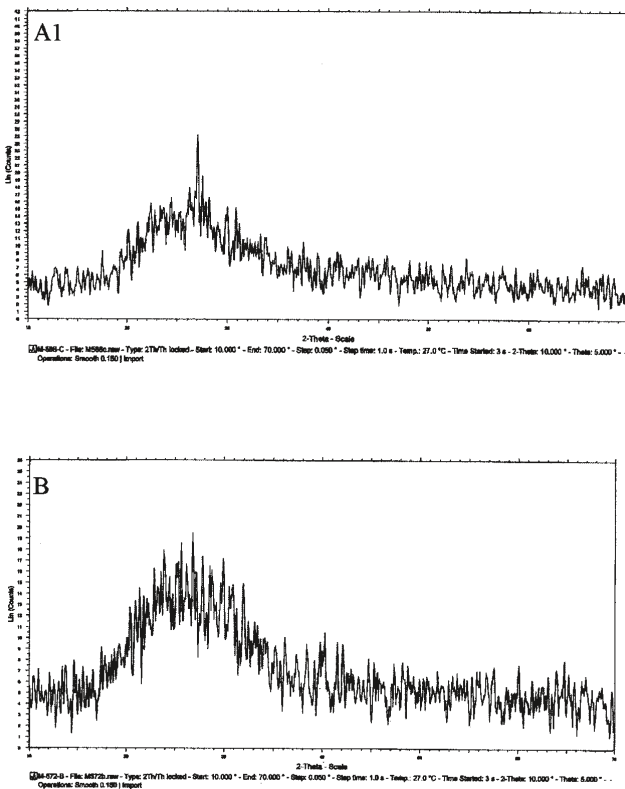


Figura 7 a. Difractograma del esmalte A1 (cristalina).
Figura 7b. Difractograma del esmalte B1 (cristalina).
Figura 7c. Difractograma del esmalte C1 (blanco)
Figura 7d. Difractogramas del esmalte D1 (semiopaco-brillo)

Figure 7 a. Difractogram for A1 enamel (transparent)
Figure 7b. Difractogram for B1 enamel (transparent)
Figure 7c. Difractogram for C1 enamel (opaque)
Figure 7d. Difractograms for D1 enamel (semiopaque)

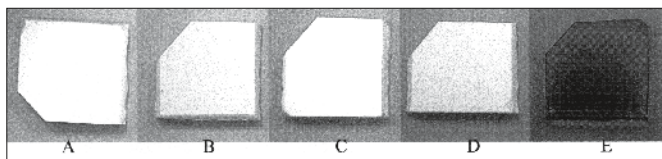


Figura 8 a. Fotografía de las piezas esmaltadas, después de la cocción.

Figure 8 a. Shows several photographs of glazes samples.

A través de la microscopía de calefacción se ha evidenciado el buen comportamiento de los diferentes esmaltes desarrollados y se han obtenido los puntos de sinterización, reblandecimiento, esfera, media esfera y fusión de los mismos, siendo éstos adaptados a las altas temperaturas requeridas de trabajo. En la tabla V, se indican los valores de las temperaturas de sinterización, reblandecimiento, esfera, media esfera y de fusión de los esmaltes preparados para cada una de las composiciones preparadas.

Por otra parte, se ha estudiado la superficie esmaltada y cocida mediante DRX. Los difractogramas de rayos-X se ven en la figura 7.

Las características estructurales analizadas, se resumen en la tabla VI (resultados del análisis mediante DRX realizado a las plaquetas esmaltadas y cocidas a 1200°C).

Todas las piezas presentaban una buena “estirada” del esmalte así como ausencia de defectos tales como burbujas o pinchados.

En la figura 8 se muestra una fotografía de las plaquetas esmaltadas y junto a ellos el análisis superficial de distribución de elementos (Mapping) del esmalte opaco realizado mediante MEB/EDX de la superficie esmaltada.

Este análisis ha puesto en evidencia la regular distribución de los elementos en toda la superficie vítrea, manifestando así la gran homogeneidad del esmalte aplicado y consecuentemente la estabilidad del mismo. Este mismo hecho se ha constatado en todos los esmaltes desarrollados (A, B, C y D).

Por último, se han realizado los ensayos de calidad en las plaquetas esmaltadas, como son: dureza Mohs, microdureza Vickers, índice de blancura e índice de refracción (brillo). Los resultados se indican en la tabla VII.

A la vista de estos resultados, los esmaltes desarrollados permiten obtener unos valores de resistencia mecánica similares a los materiales convencionales, no disminuyendo la resistencia de estos, y presentando todos ellos un alto brillo. Asimismo, permiten incorporar diferentes pigmentos y desarrollar buenas tonalidades con los mismos, abriendo buenas perspectivas en el campo del diseño cerámico.

Por último, hay que destacar que en la plaqueta de gres porcelánico a la que se ha añadido un engobe de interfase con el esmalte, referencia PEA1, presenta una buena adaptabilidad del mismo, así como también buenos valores de resistencia mecánica y brillo.

5.- CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, podemos concluir lo siguiente:

- 1) Se han desarrollado cuatro fritas para esmaltes de gres porcelánico estables a alta temperatura.
- 2) Las fritas presentan una variación de opacidad, siendo estas desde muy opacas, semiopacas y transparentes, presentando todas ellas altos valores de brillo.
- 3) Se ha ensayado en una de ellas, frita de referencia A, la

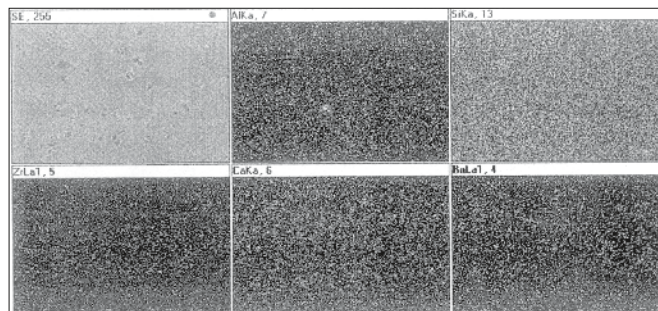


Figura 8 b. Analisis de la distribución superficial de elementos (mapping) del esmalte opaco (C), junto con la imagen de secundarios obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

Figure 8 b. Mapping of the opaque enamel (C). Also, image of secondary electrons obtained by SEM.

been possible to reach sintering and softening points, and sphere and semi-sphere together with fusion points by adapting the enamels to the required working temperatures. Table V shows the values for each formulation prepared.

The glazed, fired surface has also been studied by XRD. The corresponding diffractograms are shown in figure 7.

The structural characteristics analyzed are shown in table VI. All the samples present a good “estirada” (smooth, even application of enamel) and absence of flaws such as pinholes.

The regular distribution of the elements over the glazed surface demonstrates the high homogeneity of the enamel applied and consequently its stability. The rest of the enamels developed (A, B, C, and D) behaved in the same manner.

Finally, quality controls have been carried out on the glazed samples; namely, Mohs hardness, Vickers microhardness, and white and refractory indexes. See Table VII for results.

Before these results, mechanical resistance similar to that of conventional products is achievable with the enamels developed. They are all highly resistant and glossy. Besides, different pigments can be incorporated to obtain more attractive tonalities. Therefore, good prospects in the ceramic design field are envisaged.

Finally, it must be pointed out the fact that the porcelain stoneware sample where an engobe has been added to interface with the enamel, ref. PEA 1, presents good adaptability, mechanical resistance, and gloss values.

5.- CONCLUSIONS

- 1.- Four frits for porcelain stoneware enamels stable at high temperatures have been developed.
- 2.- Frits vary in their opacity ranging from very opaque, semiopaque, to transparent. All the frits present high gloss values.
- 3.- An engobe has been incorporated to frit ref. A as interface between the substrate and the enamel. The results prove there is good adaptability between them while the mechanical resistance requirements are not diminished.
- 4.- The introduction of a black pigment ref. DCMA 13-39-9,

introducción de un engobe como interfase entre el soporte y el esmalte, siendo los resultados obtenidos muy positivos ya que permite una buena adaptabilidad entre ambos, sin disminuir los requerimientos de resistencia mecánica.

- 4) La introducción de un pigmento negro, referencia 13-39-9 de la DCMA, espinela de Fe-Co, en el esmalte ha permitido desarrollar una tonalidad negra muy intensa, evidenciando la posibilidad de estabilizar pigmentos a altas temperaturas con estas bases vítreas.

Fe-Co spinel, into the enamel has yielded a very intense black tonality; thus, evidencing the possibility of stabilizing pigments at high temperatures with these basic enamels.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- 1.- J. M^o. Fernandez Navarro, "El vidrio". De. Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España, Madrid, 1985.
- 2.- J. M^o. Rincón, "Características especiales de los sistemas vítreos aplicables a la producción de nuevos esmaltes cerámicos", recogido en: "Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos. Su fabricación y utilización". Eds. J. M^o. Rincón, J. Carda y J. Alarcón. Coeditan: Faenza Editrice Ibérica y Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Castellón, 1992.
- 3.- J. Carda. "Apuntes de Cerámica". Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I. Castellón, 1997.
- 4.- J. M^o. Rincón y A. Duran, "Separación de fases en vidrios. El sistema Na₂O-B₂O₃-SiO₂". De. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Serie monografías. Arganda del Rey, Madrid, 1982.
- 5.- G. Biffi, "Gresporcellanatto: tecnologia, produzione, mercato". Gruppo Editoriale Faenza Editrice s.p.a. Faenza, Italia, 1995.
- 6.- F. Stefani, "El futuro del proceso de esmaltado". V Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, Qualicer'98. Castellón, 1998.
- 7.- G. Biffi, "Il Gres Procellanato. Manuale di fabbricazione e tecniche di impiego". Cap. 5: "Le composizioni del gres procellanato". De. Grupo. Editoriale Faenza Editrice s.p.a., Faenza, Italia, 1997.
- 8.- G. Biffi, "Il Gres Procellanato. Manuale di fabbricazione e tecniche di impiego". Cap. 7. "Il ciclo tecnologico di produzione del gres porcellanato. La smaltatura". Ed. Faenza Editrice s.p.a. Faenza. Italia.

