

# DESARROLLO DE ESMALTES VITROCERÁMICOS CON PROPIEDADES ANTIDESLIZANTES PARA BALDOSAS DE GRES PORCELÁNICO

R.J. Rincón<sup>(1)</sup>, M.P. Benet<sup>(2)</sup>, J. Juárez<sup>(3)</sup>, C. Cabezón<sup>(3)</sup>, JM. Pedra<sup>(3)</sup>,  
J.B. Carda<sup>(2)</sup>, J. Martínez<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Centro de Catálisis Heterogénea, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

<sup>(2)</sup> Dep. Química Inorgánica i Orgànica, Universitat Jaume I, Castelló

<sup>(3)</sup> quimiCer S.A., Onda (Castelló)

## RESUMEN

*La resistencia al deslizamiento es una prestación mecánica que se debe evaluar dentro de la selección de un pavimento cerámico, teniendo siempre en cuenta la aplicación a la cual será destinado. El aumento en el empleo de pavimentos cerámicos en locales de uso público, ambientes exteriores y/o húmedos, ha generado que el mercado demande, cada vez más, una elevada resistencia al deslizamiento como requisito básico de seguridad, del que se derivan requisitos de responsabilidad civil.*

*Para tratar de solventar esta problemática, se han desarrollado esmaltes que permiten modificar el acabado superficial de los pavimentos, adecuando sus prestaciones de resistencia al deslizamiento a las exigencias establecidas para cualquier tipo de aplicación. Su efecto antideslizante ha sido originado en parte por la desvitrificación en el seno del esmalte vitrocerámico de fases cristalinas dentro del sistema cuaternario  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Tanto las fases desvitrificadas como la cantidad de cristales han sido estudiadas y controladas mediante DRX, SEM y ATD-TG.*

*Una vez caracterizados los sistemas vitrocerámicos seleccionados, han sido aplicados en baldosas de gres y gres porcelánico por vía húmeda (serigrafías y barbotinas) y por vía seca (granillas) y se han determinado las propiedades superficiales de dichos sistemas.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, se ha ido incrementando la atención y el interés en el sector productivo cerámico hacia la obtención de nuevos materiales vitrocerámicos que presenten mejores prestaciones técnicas y estéticas si se comparan con otro tipo de esmaltes tradicionales, permitiendo así obtener productos de mayor calidad y consecuentemente, con mayor valor añadido.

Partiendo de unas fritas vitrocerámicas de base desarrolladas, se han podido preparar una serie de materiales con unas características innovadoras que conjugan elevadas prestaciones técnicas con características estéticas que están en grado de hacer frente a las actuales exigencias comerciales enfocadas a la necesidad de crear valor añadido mediante una fuerte personalización de la baldosa de gres porcelánico.

Una de las prestaciones técnicas demandadas en la actualidad es el efecto antideslizante de los materiales, ya que recientemente ha aparecido una nueva normativa sobre usos en suelos públicos y de alto tránsito.<sup>[1,2]</sup>

Los denominados esmaltes vitrocerámicos cubren esa necesidad ya que son un tipo de materiales que por su naturaleza aúnan las propiedades de cristales y vidrios, mejoran las propiedades mecánicas y permiten jugar con diferentes aspectos estéticos. Es decir, constituyen una nueva generación de esmaltes donde se forman cristales en el seno de la propia fase vítrea, después de ser sometidos a los correspondientes tratamientos térmicos. Además, el aspecto más importante en el desarrollo de los sistemas vitrocerámicos compatibles con las características tecnológicas de la producción del gres porcelánico es aquel relativo a la estabilidad térmica y química de las fases cristalinas formadas durante el proceso de cristalización.<sup>[3,4]</sup>

En este sentido, cabe la posibilidad de poder diseñar y mejorar las prestaciones tecnológicas de estos materiales controlando los procesos de nucleación y cristalización de las composiciones vítreas, estando entonces relacionadas las prestaciones técnicas con la naturaleza, número y tamaño de los cristales originados<sup>[5]</sup>. La desvitrificación controlada de fases cristalinas se lleva a cabo en dos etapas: la etapa de nucleación en la que se forman los gérmenes cristalinos sobre los cuales crece la fase cristalina por deposición de material sobre ellos en la etapa de crecimiento.<sup>[4]</sup>

Dependiendo de la naturaleza de los núcleos se puede hablar de nucleación homogénea, cuando los núcleos se originan a partir del propio fundido, teniendo la misma composición química que la fase cristalina formada; o de nucleación heterogénea cuando los cristales crecen a partir de partículas o interfases extrañas al fundido. En realidad, cualquier fase contiene algún defecto por lo que la nucleación homogénea es muy difícil que se produzca.

El tamaño y la cantidad de cristales obtenidos, pueden controlarse jugando con las velocidades de nucleación y crecimiento. Así, si se desea obtener muchos pero pequeños cristales se debe favorecer la velocidad de nucleación frente a la de crecimiento; mientras que si por lo contrario se desean obtener pocos cristales pero de mayores tamaños se debe favorecer la velocidad de nucleación.<sup>[5]</sup>

Atendiendo a lo expuesto, para lograr una desvitrificación controlada de vidrios es esencial controlar tanto la composición química del vidriado, a través del estudio del diagrama de equilibrio de estabilidad de fases, como el tratamiento térmico aplicado.

La desvitrificación de un vidriado se puede favorecer mediante la introducción de agentes nucleantes. Los agentes nucleantes son sustancias de alta solubilidad en el vidrio a elevada temperatura, pero durante el enfriamiento su solubilidad disminuye facilitando su segregación y formando discontinuidades en la red vítrea que darán lugar a núcleos de cristalización sobre los cuales se deposita la fase cristalina mayoritaria. [6]

Con todo ello, se ha planteado como objetivo principal del presente trabajo la síntesis y caracterización de esmaltes vitrocerámicos basados en los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  (CMAS) y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (MAS) por su capacidad de desarrollar la fase cristalina  $\alpha$ -cordierita ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), también conocida como Indialita, que mejore las propiedades de fricción en la superficie, obteniendo así esmaltes antideslizantes. Dicha fase ha sido ampliamente estudiada por diversos autores por su capacidad de mejorar las propiedades químicas y mecánicas de los vidriados en los cuales se desarrollan. [7-13]. La cordierita, según la bibliografía consultada, es un importante material técnico que se aplica en una gran variedad de áreas; dicho material y los esmaltes vitrocerámicos basados en él son bien conocidos por su baja constante dieléctrica, una elevada resistividad, elevada estabilidad térmica y química y un muy bajo coeficiente de expansión térmica.

Se pretende estudiar el efecto de la cantidad de nucleante, en este caso el óxido de titanio, en el desarrollo de esmaltes vitrocerámicos basados en cordierita, principalmente con el propósito de obtener la mayor cantidad de cordierita, sin ninguna fase cristalina secundaria, además de finos cristales con morfologías bien definidas.

Para la consecución de este objetivo principal se han planteado una serie de objetivos concretos, como son:

- Estudio de la fase cristalina cordierita  $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$  dentro de los diagramas de fases anteriores.
- Estudio y caracterización de fritas.
- Desarrollo de esmaltes vitrocerámicos a partir de las fritas obtenidas, así como el estudio y caracterización de estos materiales vitrocerámicos.
- Estudio de la influencia de la cantidad de óxido de titanio en la cantidad de fase cristalina desarrollada.
- Aplicación de los esmaltes preparados sobre baldosas cerámicas de gres porcelánico y caracterización de sus propiedades tanto físicas como químicas así como los parámetros de calidad que permitan su utilización industrial.
- Caracterización de las propiedades antideslizantes de los sistemas desarrollados, según normativas.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. SÍNTESIS DE LAS FRITAS

#### 2.1.1. Composiciones estudiadas.

A partir del estudio de los diagramas de equilibrio de fases de cada uno de los sistemas de óxidos [14], se ha establecido el rango de composiciones en el que se enmarca

este trabajo. Se han seleccionado como agentes nucleante y fundentes el óxido de titanio y el óxido de boro y de sodio, respectivamente, en bajos porcentajes en la formulación, con el fin de rebajar las temperaturas de nucleación de las fases a sintetizar y favorecer la formación de cristales de cordierita después de un tratamiento térmico controlado.

En la Tabla 1 se muestran las composiciones de las fritas formuladas para el desarrollo de esmaltes vitrocerámicos con capacidad de desvitrificar cordierita en las que se ha trabajado para cada sistema de óxidos. Las fritas formuladas a partir del sistema MAS se han referenciado como F1-3-5-6-7-9 y las del sistema CMAS como F2-4-8-10, diferenciándose dentro de cada sistema por el contenido en óxido de titanio y óxido de sodio.

Óxido	MAS (% en peso)	CMAS (% en peso)
SiO <sub>2</sub>	60-70	50-60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-25	20-30
CaO	0-5	0-5
MgO	9-15	9-15
TiO <sub>2</sub>	1-5	1-5
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-3	0-3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-5	1-5

Tabla 1. Composiciones de fritas expresadas en % en peso de óxidos.

## 2.2. OBTENCIÓN DE LOS ESMALTES VITROCERÁMICOS

La metodología utilizada en el desarrollo de los diferentes esmaltes se resume en la figura 1.

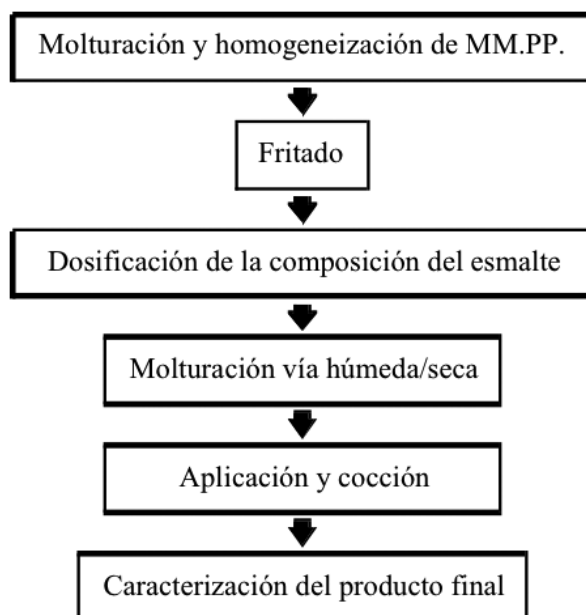


Figura 1. Diagrama de flujo seguido en el desarrollo de los esmaltes vitrocerámicos.

Partiendo de las fritas vitrocerámicas de base, se han preparado los esmaltes de dos formas distintas en función de su posterior forma de aplicación. Por una parte, se han molturado las fritas en seco hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula inferior a  $90\ \mu\text{m}$  y se han aplicado sobre soportes de gres porcelánico mediante un proceso de prensado y, por otra, se han molturado vía húmeda junto con distintos aditivos y la barbotina resultante se ha aplicado sobre el soporte. A la serie de esmaltes aplicada en seco se le ha denominado ES y a la aplicada en húmedo EH.

## 2.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

### 2.3.1. *Tratamientos térmicos realizados a las fritas sintetizadas*

Las fritas más refractarias (según ensayos de fusión) se han molturado y, por prensado a una presión de 100 MPa, se han preparado probetas. Posteriormente, dichas probetas han sido sometidas a una serie de calcinaciones a diferentes temperaturas con el fin de estudiar la capacidad de las fritas de generar las fases cristalinas deseadas. Para ello el ciclo térmico aplicado ha sido el calentamiento en un horno eléctrico a una velocidad de  $25^\circ/\text{min}$  hasta, según casos, temperaturas máximas de 900, 1000, 1050, 1100 y  $1200^\circ\text{C}$ , con un tiempo de retención a la máxima temperatura de 5 minutos, seguido de enfriamiento a  $25^\circ/\text{min}$ .

### 2.3.2. *Desarrollo de los esmaltes vitrocerámicos*

Las piezas cerámicas esmaltadas con los esmaltes EH1-EH10 han sido sometidas a ciclos térmicos industriales de monococción de gres porcelánico, es decir a temperatura máxima de  $1200^\circ\text{C}$  y un tiempo total de 50 minutos. En cambio, las probetas esmaltadas por prensado en seco en el laboratorio con los esmaltes ES1-ES10 han sido sometidas a un ciclo térmico en un horno eléctrico de laboratorio que simula a un ciclo térmico industrial de gres porcelánico a una temperatura máxima de  $1185^\circ\text{C}$ .

## 2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS

Para la correcta caracterización de los materiales desarrollados en el presente trabajo a escala de laboratorio, así como para la medida de sus propiedades se ha hecho uso de las siguientes técnicas instrumentales y analíticas:

- *Difracción de rayos X (DRX)*: el equipo utilizado ha sido un difractor modelo D4 Endeavor (Broker-AXS) con ánodo de cobre. Las medidas se han realizado a una intensidad de 20 mA y un voltaje de 40kV, en un intervalo de  $2\theta$  de 5 a  $70^\circ$ . El tiempo de recogida de cuentas ha sido de 3 segundos por paso y la velocidad del goniómetro ha sido de  $0.03^\circ\ 2\theta/\text{s}$ . Esta técnica se ha utilizado para la determinación de las fases cristalinas presentes en los materiales utilizados.
- *Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX)*. Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido modelo LEO 440i con microanálisis de dispersión de energías de rayos X modelo LinX-ISIS de Oxford con detector de electrones retrodispersados y secundarios. Las condiciones utilizadas para la obtención de los diferentes microanálisis han sido voltaje de alteración de 20.000kV e intensidad de corriente en el filamento de 2000pA.

- *Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG).* Para el estudio de la evolución térmica de las fritas se ha utilizado un equipo Mettler-Toledo modelo TGA/STDA851e simultáneos.
- *Análisis dilatométrico:* Dilatómetro BÄHR Thermo Analyse DIL 801 L para obtener los coeficientes dilatométricos de las fritas.
- *Microscopía de calefacción:* MISURA HSM 1600-80, para el estudio de la evolución de las fritas con la T (de 25° a 1400° C).

Se han evaluado los siguientes parámetros de calidad de los materiales desarrollados a mayor escala:

- La resistencia al deslizamiento mediante el Método del péndulo del TRRL.
- La resistencia a la abrasión superficial de baldosas esmaltadas o PEI según la norma ISO 10545-7 [2].
- La resistencia química según la norma ISO 10545-13 [2].
- La resistencia a las manchas según la norma ISO 10545-14 [2].
- La dureza al rayado de la superficie (dureza Mohs) según la norma UNE 67101 [2].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS FRITAS SINTETIZADAS

Mediante el análisis térmico diferencial y termogravimétrico se han seguido los procesos endotérmicos y exotérmicos que sufren las fritas al ser sometidas a un ciclo térmico. Para ello se ha aplicado una velocidad de calentamiento de 25°C/min desde 25 hasta 1200°C seguido de un enfriamiento libre.

Posteriormente se han realizado tanto los estudios dilatométricos como por microscopía de calefacción. Los resultados más relevantes sobre estas fritas se muestran en la tabla 2.

MUES-TRA	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
T <sub>G</sub> (°C)	756	751	753	742	733	704	737	723	729	720
T <sub>sinterización</sub> (°C)	888	936	904	944	888	872	912	952	912	944
T <sub>esfera</sub> (°C)	1176	-	1216	-	1232	1216	1232	-	1244	1304
T <sub>fusión</sub> (°C)	1272	1384	1288	1368	1288	1296	1320	>1400	1304	1376
C.Dil. (50-300)	51,6	40,9	44,5	42,1	51,3	59,9	55,8	78,0	51,5	61,9

Tabla 2. Temperaturas características y coeficientes de las fritas.

### 3.2. ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LOS VITROCERÁMICOS DESARROLLADOS

Tanto las probetas tratadas a diferentes temperaturas como los esmaltes desarrollados sobre soportes de gres porcelánico (series ES y EH) se han caracterizado estructuralmente mediante DRX, observándose la formación de cristalizaciones en el seno del vidriado.

Se ha procedido a estudiar la influencia de la temperatura de tratamiento térmico en la cristalización de una determinada composición y la del contenido en óxido de titanio y de fundente (óxido de sodio) para una misma temperatura de cocción.

Los espectros de difracción de rayos X en función de la temperatura más significativos se pueden observar en las figuras 2 y 3, donde se identifican en cada caso las fases cristalinas presentes.

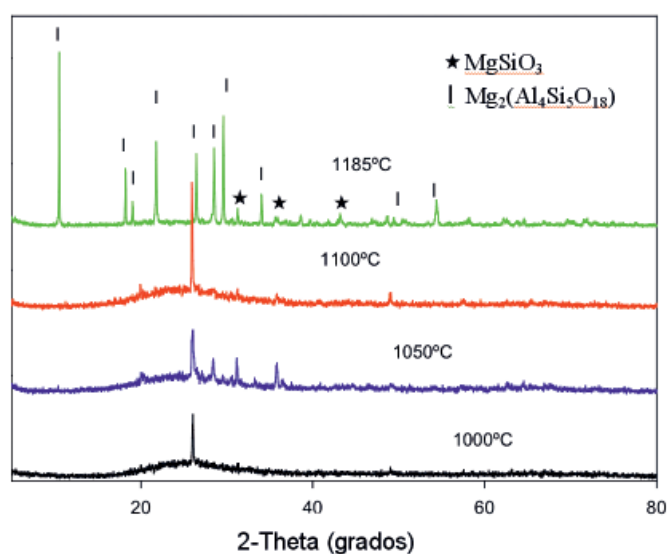


Figura 2. DRX de la frita F3 tratada a diferentes temperaturas.

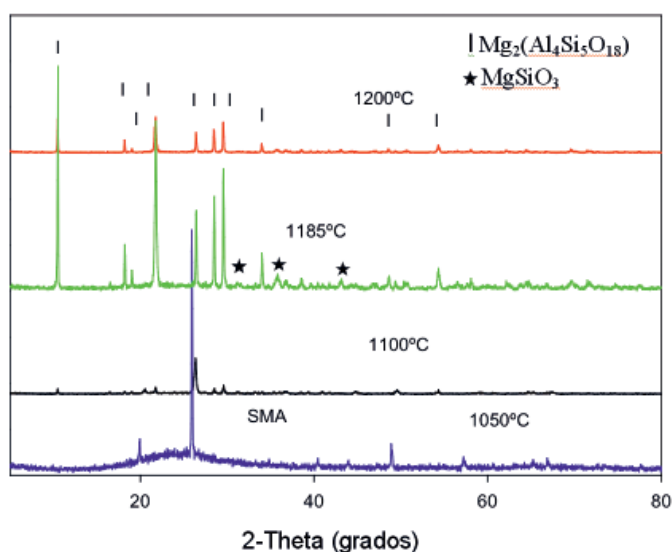


Figura 3. DRX de la frita F4 tratada a diferentes temperaturas.

En la F4, perteneciente al sistema MAS, se puede observar que a 1050°C sólo aparece un silicato de magnesio y aluminio, identificado como SMA ( $MgAl_2Si_4O_{12}$ ) a partir del cual se forma la fase Indialita (I,  $Mg_2Si_5Al_4O_{18}$ ), la cual empieza a formarse a partir de 1100°C. A 1200°C la Indialita aparece como fase única y a 1185°C aparece como fase minoritaria un silicato de magnesio ( $\star, MgSiO_3$ ).

Por otro lado, en la F3, que pertenece al sistema CMAS, la evolución de las fases cristalinas es similar a la anterior; a 1185 °C aparece como fase mayoritaria la Indialita, aunque ésta empieza a formarse a una temperatura superior a 1100°C.

La comparación de los espectros de DRX de las fritas a la misma temperatura de calcinación en función del contenido en óxido de titanio y de sodio se muestra en las siguientes figuras.

En la figura 4 se puede observar como el esmalte que posee mayor contenido en óxido de titanio (EH2) posee como fase principal la Indialita ( $Mg_2Si_5Al_4O_{18}$ ) y como secundarias la Cristobalita ( $\alpha-SiO_2$ ) y la Safirina ( $(Fe,Mg)_2Al_4O_6SiO_4$ ). A medida que disminuye la cantidad de óxido de titanio (esmaltes EH4 y EH8), aumenta la cantidad de Cristobalita, disminuye la fase Indialita y aparecen indicios de Mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).

El difractograma del esmalte EH10, con la misma cantidad de óxido de titanio que el EH8 pero con una pequeña cantidad de óxido de sodio, muestra un comportamiento más amorfo, aunque se observa de igual modo que desvitrifica, en este caso, como fase principal la Mullita y también Indialita, Safirina y Cristobalita. Este hecho se corrobora mediante la observación por MEB.

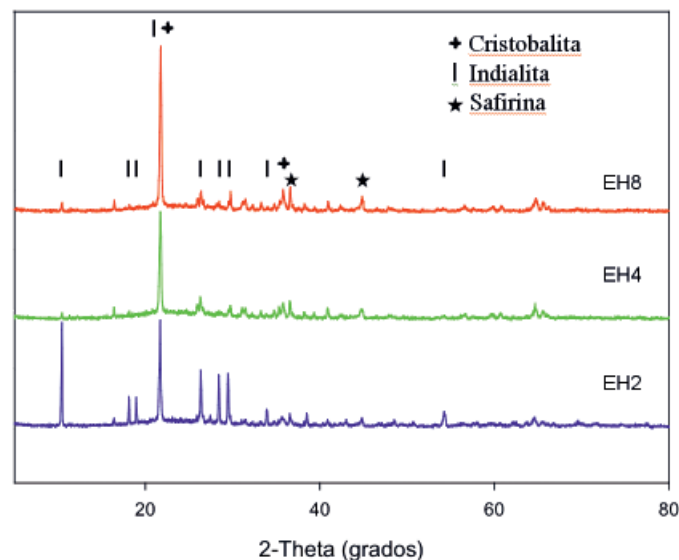


Figura 4. DRX de los esmaltes EH2, EH4 y EH8 (ciclo 1200°C)

En la figura 5 se puede observar como para un mismo contenido en óxido de titanio, el esmalte que posee como fundente además del óxido de boro el óxido de sodio (ES10) posee mayor cantidad de fase cristalina Indialita y menor de Cristobalita que el que no posee  $Na_2O$  (ES8). En el esmalte ES8 la Safirina aparece como fase minoritaria.



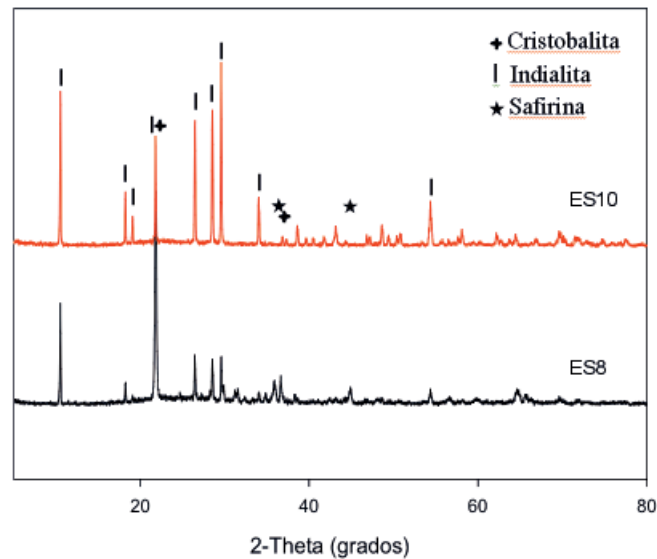


Figura 5. DRX de los esmaltes ES8 y ES10 (ciclo 1185°C)

Comparando los esmaltes aplicados en seco y en húmedo, puede decirse que los pertenecientes al sistema MAS cristalizan mayor cantidad de Indialita o  $\alpha$ -Cordierita cuando se aplican en seco. Cuando se aplican vía húmeda disminuye dicha fase y aparecen otras fases como la Cristobalita, Safirina y Mullita. De los esmaltes formulados a partir del sistema CMAS, EH7 y EH9 poseen mayor cantidad de fase Indialita que los correspondientes en seco; el resto poseen más cristalinidad aplicados en seco.

### 3.3. ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE LOS ESMALTES VITROCERÁMICOS DESARROLLADOS

En primer lugar, mediante MEB se ha llevado a cabo una caracterización morfológica de la superficie esmaltada tanto en seco como en húmedo de plaquetas de gres porcelánico ya cocido. A través de las micrografías, se muestran cristalizaciones distribuidas regularmente en toda la zona de observación de la matriz vítrea y en todas las composiciones preparadas.

A través del microanálisis EDX se ha identificado la composición de los cristales desarrollados en la matriz vítrea del esmalte.

A continuación, en las figuras 6 y 7 se muestran algunas micrografías correspondientes a los esmaltes ES3 (sistema CMAS) y ES4 (sistema MAS) calcinados a 1185°C que desvitrifican  $\alpha$ -cordierita ( $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{MgO-}2\text{Al}_2\text{O}_3$ ), fase que posee una estructura hexagonal.

A través del EDX, se deduce que los cristales alargados más brillantes corresponden a un silicato de Mg donde el Al entra en disolución sólida sustituyendo al  $\text{Mg}^{2+}$  y al  $\text{Si}^{4+}$  en su estructura ortorrómbica, es decir, es una fase más rica en Si y Mg y menos rica en Al que la Indialita, a partir de la cual se forma ésta, corroborando los resultados obtenidos mediante DRX para las fritas F3 y F4. Esto se muestra en la figura 8.

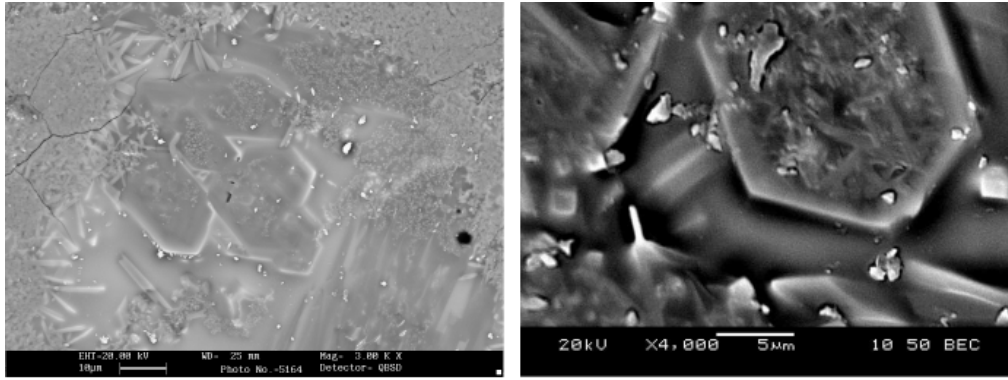


Figura 6. Micrografías de los esmaltes ES3 (ciclo 1185°C).

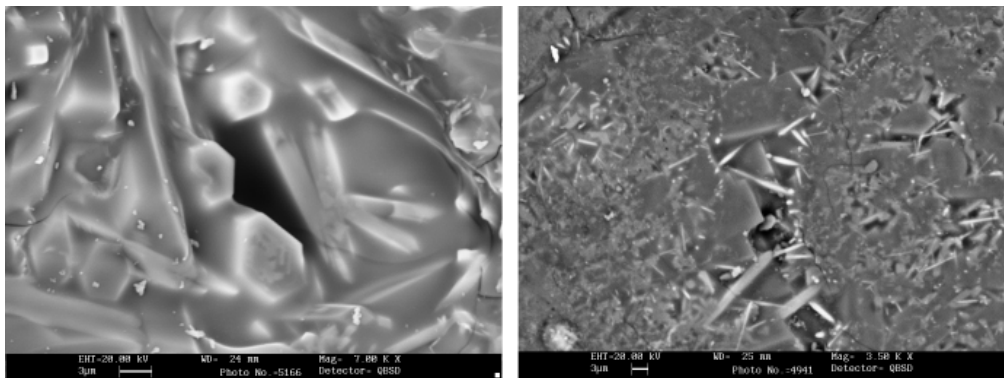


Figura 7. Micrografías de los esmaltes ES4 (ciclo 1185°C).

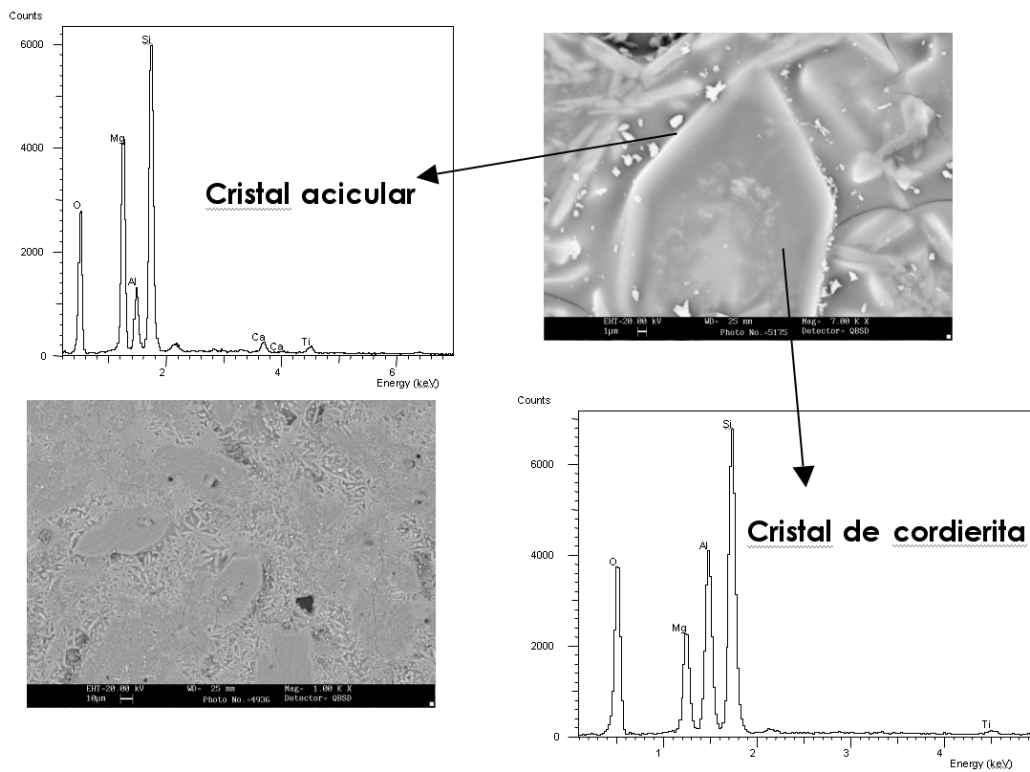


Figura 8. EDX de los esmaltes ES3 y ES4 (ciclo 1185°C).

Se puede decir que la Indialita se forma a través de un mecanismo de nucleación heterogénea a partir de un silicato de Mg y Al, y coexiste a 1185°C con un silicato de Mg que posee inclusiones de Al y de Ca (en el caso de F3) provenientes de la matriz vítrea.

En las micrografías de los esmaltes aplicados vía húmeda, donde mayor cantidad de cristales de cordierita se observan es en el EH7 (figura 9) como se desprende de la DRX. Dentro de los cristales de cordierita se observan otros cristales muy pequeños más ricos en magnesio (según EDX) a partir de los cuales se forma ésta.

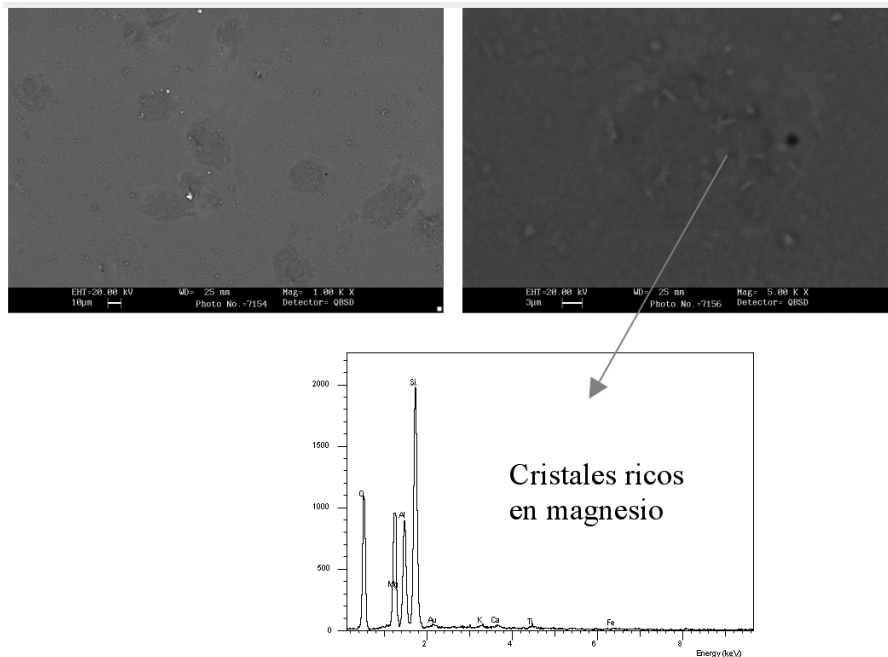


Figura 9. Micrografías y EDX del esmalte EH7.

En el esmalte EH10 aparecen tres fases distintas, unos cristales alargados ricos en Mg, probablemente correspondientes a la composición  $Mg_2Al_{3,96}Si_{5,04}O_{18}$ , un silicato mixto de magnesio y aluminio, presente en los difractogramas. También aparecen la Safirina (fase rica en aluminio) y la Cordierita. Por DRX se aprecian indicios de Mullita, la cual no ha podido ser identificada por MEB. Las micrografías y sus correspondientes EDX se muestran en la figura 10.

En el esmalte EH8 se distinguen las dos fases principales, la Cristobalita y la Mullita. Las micrografías y sus correspondientes EDX se muestran en la figura 11.

#### 3.4. DETERMINACIÓN DEL ASPECTO Y LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LAS BALDOSAS ESMALTADAS DE GRES PORCELÁNICO

Teniendo en cuenta los resultados del estudio estructural y microestructural de los vitrocerámicos efectuados a escala de laboratorio, y también teniendo en cuenta el aspecto visual y estético de los mismos, se decide determinar los parámetros de calidad de los materiales desarrollados a mayor escala a partir de las fritas F4, F8 y F10, correspondientes al sistema MAS.

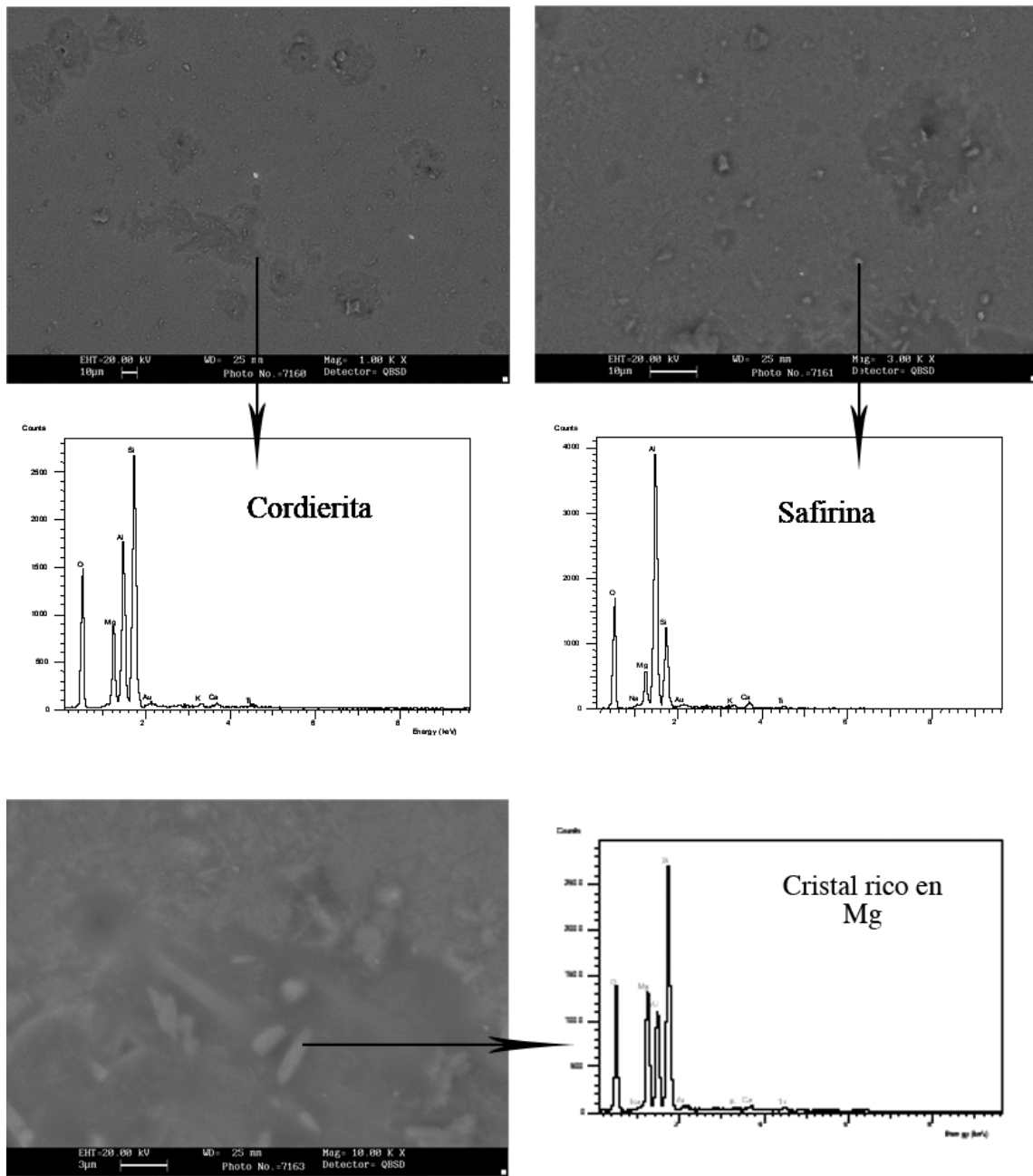


Figura 10. Micrografías y EDX del esmalte EH10.

La aplicación se ha llevado a cabo de dos formas diferentes: en primer lugar, se han obtenido granillas a partir de las fritas escogidas, con una granulometría inferior a  $250\ \mu\text{m}$ , por molturación vía seca. En segundo lugar, se han preparado serigrafías por molturación vía húmeda y posterior secado y refinado de las mismas.

Estos materiales se han aplicado sobre piezas de gres porcelánico y han sido sometidas al correspondiente ciclo de cocción con una  $T_{\text{máx}}$  de  $1195^\circ\text{C}$ . El aspecto visual de los materiales responde a vidriados transparentes y brillantes, que realzan el color inicial de los modelos cerámicos.

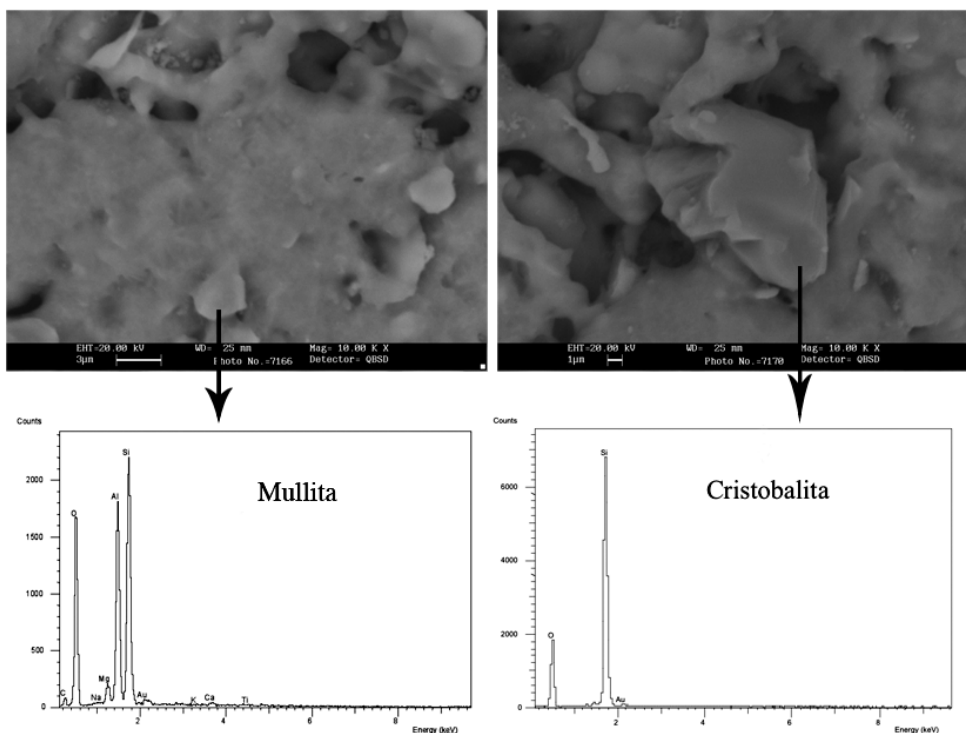


Figura 11. Micrografías y EDX del esmalte EH8.

Los resultados técnicos obtenidos en las caracterizaciones de dichas piezas, para los materiales preparados con las tres composiciones de fritas son los que se resumen a continuación:

DUREZA MOHS	RESISTENCIA ABRASIÓN	RESISTENCIA ÁCIDOS	RESISTENCIA ALCALIS	RESISTENCIA MANCHAS
7-8	IV	GLA-GHA	GLA-GHA	5

Tabla 3. Propiedades técnicas de los vidriados

Respecto al carácter antideslizante de los mismos, cabe destacar dos comportamientos diferentes, dependiendo de la forma de aplicación del material. Los vidriados obtenidos a partir de las serigrafías aumentan ligeramente la resistencia al deslizamiento respecto a las piezas consideradas como patrón (del orden de una magnitud para la prueba del péndulo). En cambio, las granillas proporcionan una superficie rugosa similar a las aplicaciones industriales de arenas o corindones, con aumentos bastante mayores del carácter antideslizante de las superficies (de dos a tres magnitudes).

#### 4. CONCLUSIONES

Con este trabajo se ha demostrado posible la formulación y utilización de vidriados o esmaltes vitrocerámicos englobados en el sistema  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  para la protección superficial de baldosas de gres porcelánico. Asimismo, la utilización de estos materiales en forma de granilla puede sustituir la aplicación de corindones y arenas en superficie para la obtención de acabados rústicos antideslizantes.

Estos primeros resultados abren un horizonte de posibilidades a la hora de formular nuevas composiciones pertenecientes a dicho sistema de óxidos con la finalidad de mejorar las prestaciones finales ofrecidas por los materiales objeto de este trabajo.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quisieran agradecer toda la ayuda y apoyo prestados tanto por los docentes de l'Escola Superior de Ceràmica de l'Alcora como por el personal del Servei Central d'Instrumentació Científica de la Universitat Jaume I de Castelló, así como a todo el personal de quimiCer S.A. que ha participado en el desarrollo de este trabajo y que no constan explícitamente como autores del mismo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Proyecto de norma ISO 10545-17, ISO-13006.
- [2] AENOR, "Baldosas cerámicas para revestimiento de suelos y paredes".
- [3] J. MARTINEZ; M. ARIÑO; I.T. MARINOVA; M.C. PEIRÓ; I. NUÑEZ; J.B. CARDA: "Desarrollo de nuevos esmaltes para soportes de gres y gres porcelánico adaptados a los procesos de pulido y que presentan buenas prestaciones técnicas y estáticas", Qualicer2004, Tomo I, PGI 137-152.
- [4] P. W. McMILLAN: "Glass-ceramics", 2ª Edición, Academic Press Inc. Londres, 1979
- [5] J.M. RINCÓN: "Principles of nucleation and crystallization of glasses", Polym-Plast Technol., 31, 3-4, 1992, p. 309-357.
- [6] I. NÚÑEZ; M.C. PEIRÓ; E. NAVARRO; M. ARIÑO; I.T. MARINOVA; J. MARTÍNEZ; J.B. CARDA: "Estudio de la introducción de TiO<sub>2</sub> como agente nucleante en el sistema vitrificante SiO<sub>2</sub>-ZnO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Cerámica Información, 315, 2005, 55-59.
- [7] A.W.A. EL-SHENNAWI; E.M.A. HAMZAWY; G.A. KHATER; A.A. OMAR: "Crystallization of some aluminosilicate glasses", Ceramics International, 27, 2001, 725-730.
- [8] F.J. TORRES; J. ALARCÓN: "Effect of additives on the crystallization of cordierite based glass-ceramics as glazes for floor tiles", Journal of the European Ceramics Society, 23, 2003, 817-826.
- [9] M.A. CAMERUCCIA, G. URRETAVIZCAYA, A.L. CAVALIERA: "Sintering of cordierite based materials", Ceramics International 29, 2003, 159-168.
- [10] F.J. TORRES; J. ALARCÓN: "Microstructural Evolution in Fast-Heated Cordierite-Based", J. Am. Ceram. Soc., 87 [7], 2004, 1227-1232.
- [11] H.SHAO; K. LIANG; F. PENG: "Crystallization kinetics of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics", Ceramics International, 30, 2004, 927-930.
- [12] F.J. TORRES; J. ALARCÓN: "Effect of MgO/CaO ratio on the microstructure of cordierite-based glass-ceramic glazes for floor tiles", Ceramics International, 31, 2005, 683-690.
- [13] E.M. LEVIN; C.R. ROBBINS; H. MCMURDIE: "Phase diagrams for ceramists", volume I, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1985.