

# ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN PAVIMENTOS CERÁMICOS. DESARROLLO DE UN ESMALTE VITRIFICABLE ANTIELECTROSTÁTICO

J.V. Carceller<sup>(\*)</sup>, M.A. Jovaní<sup>(\*)</sup>, A. Nebot<sup>(\*)</sup>, A. Soler<sup>(\*)</sup>  
J. B. Carda<sup>(\*\*)</sup>, J.J. Gómez<sup>(\*\*)</sup>, G. García<sup>(\*\*\*)</sup>

<sup>(\*)</sup>COLOROBIA ESPAÑA S.A.- Villafamés (Castellón)

<sup>(\*\*)</sup>Dpto. Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I

<sup>(\*\*\*)</sup>Dpto. Ciencias Experimentales. Universitat Jaume I

## RESUMEN

*Las condiciones de seguridad en instalaciones donde se manipulan gases inflamables o se disponen de equipos que trabajan en tensiones eléctricas elevadas requieren el uso de suelos con características antielectrostáticas, así lo dispone el reglamento español MIE BT 025. A través del presente trabajo, se ha comprobado que los pavimentos esmaltados actualmente comercializados, no se encuentran dentro de las especificaciones que indica el citado reglamento. Por este motivo se ha estudiado el desarrollo de esmaltes vitrificables para pavimento gresificado, basados en la introducción de óxidos dopados de naturaleza semiconductor, que reúnen estas características. Para ello se han probado dos tipos de óxidos: el dióxido de titanio y el de estaño, ambos con estructura de rutilo, y se ha verificado que el SnO<sub>2</sub> presenta un valor de resistividad lo suficientemente baja para alcanzar estos fines, una vez ha sido dopado con el óxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).*

*Las características que reúnen los esmaltes conductores aquí desarrollados, son de naturaleza opaca y blancos, siendo los valores alcanzados de resistividad del orden de 10<sup>6</sup> Ohm-cm, valores que quedan dentro del rango exigido por dicho reglamento.*

*Por último se ha caracterizado estructural y microestructuralmente los materiales desarrollados, permitiendo comprobar la introducción del ión antimonio (III) en la red de la casiterita (SnO<sub>2</sub>).*

## 1. INTRODUCCIÓN

En las instalaciones en las que se manipulan gases inflamables o sustancias explosivas se requieren especiales condiciones de seguridad en la prevención de deflagraciones. Una de estas condiciones hace referencia a la conductividad mínima que han de presentar los suelos, al objeto de evitar la acumulación de cargas electrostáticas. La acumulación electrostática en estas instalaciones puede dar lugar a explosiones provocadas por la descarga, que son capaces de provocar la ignición de gases inflamables, como es el caso de quirófanos, o sustancias explosivas, polvorines, almacenes de sustancias muy inflamables, etc. Asimismo estudios recientes dirigidos no directamente a la seguridad han constatado que el bienestar de los pacientes hospitalarios y centros de salud mejora notablemente si las instalaciones incorporan sistemas antielectrostáticos. También resultarán convenientes en salas de ordenadores y equipos sensibles a la electricidad estática.

Al objeto de regular la conductividad de los suelos utilizados en instalaciones que requieren dichas condiciones de seguridad, el Ministerio de Industria y Energía dispone en la instrucción MIE BT 025 relativa a instalaciones en locales de pública concurrencia, que los suelos que se instalen en los locales mencionados deberán presentar una Resistencia Eléctrica máxima de  $10^6$  Ohm. ( $1\text{ M}\Omega$ ) y si se asegura que un valor superior no favorece la acumulación de cargas electrostáticas peligrosas será admisible hasta  $100\text{ M}\Omega$ . En este mismo sentido apuntan algunas normas de diferentes países europeos en los que se especifican los mismos valores de resistencia eléctrica para los suelos de estas instalaciones (DIN-51953 Alemania, CNR-CEI n.64-4/73 Italia).

En respuesta a esta demanda el presente trabajo tiene dos objetivos, por un lado caracterizar algunos ejemplos de pavimentos comerciales al objeto de situar el punto de partida en el que la oferta actual de estos productos se encuentra frente a este mercado. La caracterización se ha realizado desde el punto de vista de la baldosa cerámica en su conjunto y desde cada uno de sus componentes por separado (soporte cerámico, engobe y vidriado). Por otro lado, una vez situados los diferentes materiales respecto a la conductividad que pretendemos alcanzar, el segundo objetivo ha sido diseñar y desarrollar materiales que incorporados a estos componentes les confieran las características necesarias para los usos descritos.

En la actualidad se admite que en las estructuras vítreas existe ordenación a escala atómica y hasta un "medio alcance" por debajo del cual la topología del vidrio y del cristal guardan estrechas semejanzas, aún habiendo diferencias geométricas. Así pues, algunas de las consideraciones acerca de la conducción eléctrica de los sólidos cristalinos son aplicables también a los vítreos.

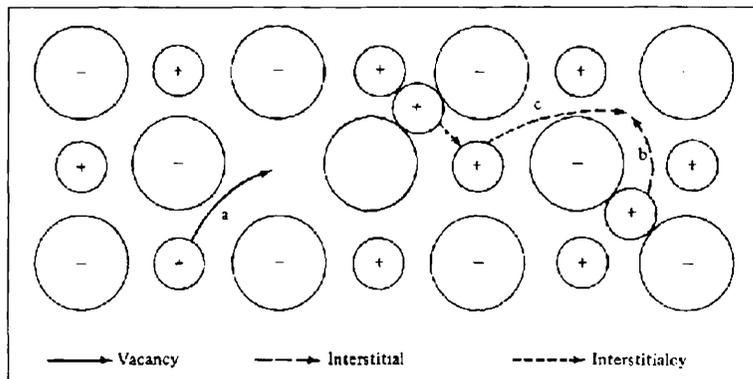
Básicamente la conductividad eléctrica en los materiales cerámicos, formados por un conjunto de fases cristalinas y vítreas, tiene lugar por dos mecanismos, la conducción iónica y la conducción electrónica.

La conducción iónica implica la migración de especies iónicas cargadas a lo largo del material al aplicar un campo eléctrico. Los portadores de carga serán los iones más móviles. Esta migración de iones se puede clasificar dentro de tres tipos:

1. Mecanismo de vacantes: Si en la red cristalina hay una vacante, es posible para un ión adyacente del tipo móvil se dirija a esta posición. La dificultad de este movimiento está en los tamaños del ión migrador y los iones que lo rodean e intentan impedirselo. Existe una barrera energética que se tendrá que superar

para que tenga lugar el cambio de posición y disminuirá conforme la diferencia entre los radios iónicos aumente. Este mecanismo está asociado a defectos Shottky (Fig. 1).

2. Mecanismo intersticial: Si un ión es lo bastante pequeño podrá ocupar una posición intersticial, tal como por ejemplo en un hueco tetragonal en una red octaédrica, podrá entonces moverse a otras posiciones intersticiales. Este mecanismo está asociado pues a los defectos cristalinos Frenkel (Fig. 1).
3. Mecanismo de desplazamiento a posiciones intersticiales y creación de vacantes: Este mecanismo es una combinación de los dos anteriores, en el que un ión se mueve a una posición intersticial desde su posición original en la red creando con ello una vacante que será ocupada por otro ión, (Fig. 1).



*Figura 1. Esquema de los tres mecanismos de migración iónica; a) Mecanismo de vacantes, b) Mecanismo intersticial, c) Mecanismo de desplazamiento a posiciones intersticiales y creación de vacantes.*

Los defectos reticulares son naturales en las redes cristalinas, ahora bien, su número es limitado y gobernado por consideraciones termodinámicas (está relacionado con la entropía de Boltzmann) con lo que la conductividad iónica será baja. Un modo de potenciarla es mediante la introducción de iones con diferente carga a los de la matriz, de modo que mediante los mecanismos de compensación de carga se induzcan mayor número de defectos cristalinos.

La conducción electrónica tiene como portadores de carga a los electrones. Este tipo de conducción se explica mediante la teoría de bandas de energía, según la cual los electrones ocupan una serie de niveles de baja energía, conocidos como banda de valencia, pudiéndose promover a los niveles de energía inmediatamente superiores, que se conocen como banda de conducción. De la facilidad con que el salto entre niveles se produzca se deriva el comportamiento frente a la conducción eléctrica de un material, y esto está relacionado con la diferencia de energía que presentan estas dos bandas. Los metales, materiales conductores por excelencia, presentan ambas bandas extremadamente próximas; en el caso opuesto se encuentran los aislantes en los que esta diferencia energética es alta y como consecuencia estas transiciones se ven prácticamente impedidas, es el caso de muchos materiales cerámicos. En el caso intermedio se encuentran muchos materiales en los que la magnitud de la barrera energética, unida a la presencia de defectos introducidos por el dopado, les confiere una conductividad de interés, son los semiconductores. Si dopamos con átomos que contengan un electrón más que la matriz se favorece el paso de más electrones a la banda de conducción, son los semiconductores tipo n, en ellos la conducción se ejerce por portadores negativos. Si por contra introducimos átomos con un electrón menos se incrementa la concentración de

huecos positivos en la banda de valencia, son los semiconductores tipo p y los portadores de carga son positivos. Nos interesan aquellos semiconductores cerámicos que sean utilizables de un modo práctico en la producción de un pavimento cerámico tradicional y utilizando la actual tecnología.

Por otra parte, la resistencia eléctrica que ofrece un material al paso de la corriente eléctrica viene expresada por la siguiente ecuación:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (1)$$

Donde L es la longitud de la probeta, S es el área de la sección de conducción y  $\rho$  es la resistividad eléctrica que se define como la resistencia eléctrica de un cubo de 1 cm. de arista del material. Como podemos apreciar, la resistencia eléctrica depende no sólo del material con el que estamos trabajando sino también de sus dimensiones. Si bien para la adecuación al uso de la baldosa cerámica se pretende que la resistencia eléctrica que presente no supere un valor máximo, para la realización del trabajo se requiere evaluar el comportamiento del material, sin entrar de momento en sus dimensiones, por lo que se trabajará en términos de resistividad, ya que se adecua mejor a la naturaleza propia de cada material.

A la inversa de la resistividad se le conoce como conductividad ( $\tau$ ):

$$\tau = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Puesto que la conductividad de un vidrio varía con la temperatura según una ecuación exponencial de tipo Arrhenius, hasta temperaturas próximas a su intervalo de maduración, aumentando conforme lo hace la temperatura:

$$\tau = A \exp\left(\frac{-B}{T}\right) \quad (3)$$

podemos expresar la resistividad como:

$$\rho = A' \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (4)$$

reorganizando la ecuación y expresando en forma de logaritmos:

$$\text{Log } \rho = A'' + B'' \left(\frac{1000}{T}\right) \quad (5)$$

Donde A y B son constantes que dependen de la composición del vidrio, correspondiendo B a la energía de activación. No se entra en la descripción teórica de estas constantes puesto que existe amplia literatura que trata este tema.

## 2. EXPERIMENTAL

Puesto que los materiales cerámicos que se están utilizando en la fabricación de pavimento y revestimiento presentan por lo general un marcado comportamiento aislante, los fenómenos de conducción superficial asociados a la humedad retenida en su superficie tienen importancia. En muchos casos esta conducción superficial puede ser superior a la propia del material. Al objeto de solventar el problema se ha diseñado el siguiente procedimiento de medida:

Las muestras cerámicas se han calentado en la cámara termostataada donde tiene lugar la medición hasta unos 270-300°C. Una vez estabilizada la temperatura se ha dejado enfriar la pieza a la vez que un sistema automatizado toma medidas de resistencia eléctrica y temperatura. De este modo se disponen de datos suficientes para, haciendo uso de las ecuaciones (1) y (5) extrapolar y obtener un valor lo bastante aproximado de la resistividad del material a la temperatura ambiente, que se ha tomado como 25°C, con el fin de solventar los problemas de medida asociados a la humedad superficial.

Este procedimiento además va a permitir estimar la resistividad de materiales muy aislantes, que de otro modo requieren equipos capaces de medir resistencias en rangos considerablemente altos (el equipo utilizado presenta un rango máximo de  $2 \cdot 10^{11}$  Ohms, 100.000 veces superior al valor que se propone alcanzar).

Puesto que la extrapolación de datos lleva inherente una cierta incertidumbre, en todos los casos se aportan dos valores de la resistividad, uno el obtenido por extrapolación y el correspondiente a la lectura experimental a 110°C. Teniendo en cuenta que la muestra ha sido calentada y estabilizada a una temperatura muy superior, se ha considerado que a la temperatura de 110°C no puede haber conducción superficial asociada a la humedad.

### 2.1. MATERIALES Y MÉTODOS

Se han analizado dos tipos de muestras en lo que respecta a su elaboración previa. Por un lado, las baldosas cerámicas comerciales se han tomado directamente de producción una vez elaboradas, y previo al electroado se ha procedido a su mecanizado (corte y pulido). El resto de muestras se han obtenido mediante el siguiente proceso:

1. Selección de la formulación de fritas.
2. Dosificación de materias primas de la frita.
3. Fritado, a 1.440°C.
4. Dosificación de la frita y aditivos.
5. Molturación.
6. Prensado unidireccional del polvo.
7. Cocción de la probeta en un ciclo de monococción en un horno industrial de pavimento gresificado.
8. Pulido y mecanizado de la probeta.
9. Electroado con platino y medición de la resistividad.

En la Figura 2 se puede ver un esquema del proceso de elaboración.

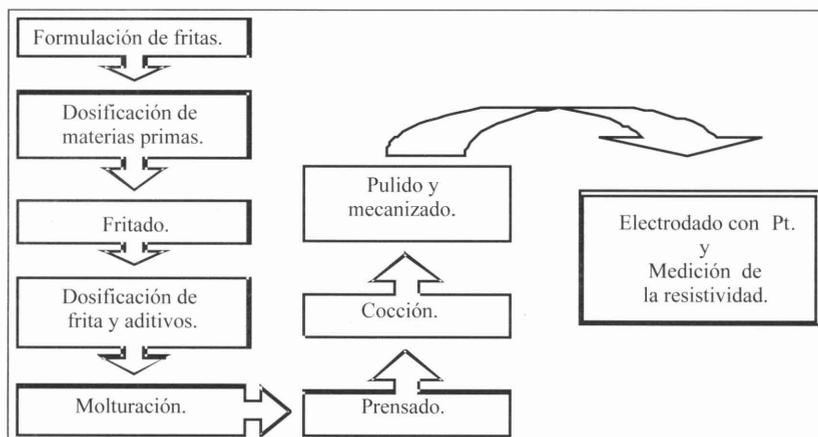


Figura 2. Esquema experimental seguido en la elaboración de las muestras hasta su medida.

Para la caracterización de los materiales se ha trabajado con las siguientes técnicas e instrumental:

- Electrómetro programable KEITHLEY 617.
- Cámara termostataada capaz para 1000°C. Equipada con conexiones para dos electrodos directos de presión y un termopar.
- Difractómetro de rayos-X, SIEMENS modelo D5000, trabajando con cátodo de cobre y filtro de níquel y monocromador secundario de grafito, con procesado automático de datos. Los rangos de medida han variado entre 10° hasta 70° (2θ).
- Las materias primas obtenidas se han analizado en un espectrometro de fluorescencia de rayos-X, PHILIPS modelo PW2400.
- Horno eléctrico CARBOLITE de temperatura máxima 1.500°C.
- Horno industrial de fabricación de pavimento.
- Microscopia electrónica de barrido (MEB) PHILLIPS XL20, con dispositivo de análisis de dispersión de energías de rayos-X (EDAX).

En la figura 3, se muestra un esquema del dispositivo de medición eléctrica.

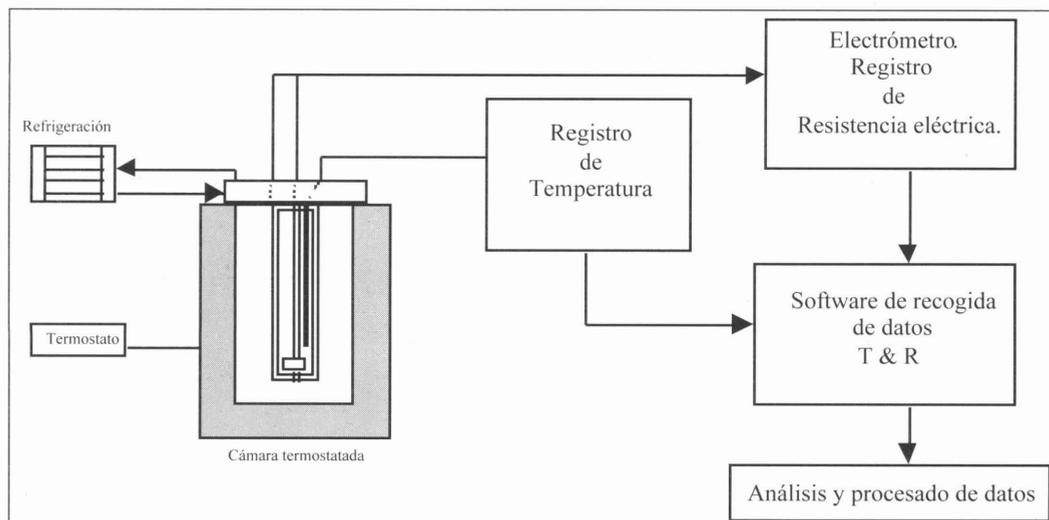


Figura 3. Dispositivo experimental de medidas eléctricas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE PAVIMENTOS DE GRES PORCELÁNICO Y GRES ESMALTADO, ASÍ COMO SUS COMPONENTES: SOPORTE, ENGOBE Y VIDRIADO

Esta primera fase, como ya se ha indicado, ha ido dirigida a la caracterización de piezas de pavimento comerciales, para ello se han tomado muestras de gres de pasta blanca y pasta roja de producción industrial con aplicaciones de dos esmaltes vitrificables de diferente naturaleza, un esmalte mate y otro transparente. Además se han analizado piezas de gres porcelánico sin introducción de agentes colorantes. Los resultados aparecen en la tabla I.

<i>Tabla I</i>	<i>Tipo de material</i>	<i>Vidriado</i>	<i>Resistividad a 110 °C. (Ohms·cm)</i>	<i>Resistividad extrapolada a 25 °C. (Ohms·cm)</i>
<i>Gres de pasta blanca</i>		Transparente	$8 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{12}$
		Mate	$3 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{12}$
<i>Gres de pasta roja</i>		Transparente	$1.2 \cdot 10^{10}$	$1.1 \cdot 10^{13}$
		Mate	$1.1 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{13}$
<i>Gres porcelánico</i>		---	$3 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{11}$

Se puede ver que en los tres casos, gres porcelánico, gres esmaltado de pasta blanca y roja, se obtienen valores de conductividad muy por encima de los requeridos en la reglamentación.

El siguiente paso ha consistido en discernir la resistencia propia de cada uno de los componentes de la baldosa cerámica por separado: soporte, engobe y vidriado. Se han tomado en esta fase muestras de soporte de gres de pasta roja y blanca, un engobe de gres, y varios esmaltes vitrificables:

- Dos esmaltes vitrificables opacos: uno en el que el opacificante es el circonio y otro en que es el titanio.
- Un esmalte transparente de base alcalino-borácica.
- Un esmalte mate de bario.

Los resultados están expresados en la tabla II.

<i>Tabla II</i>	<i>Tipo de material</i>	<i>Resistividad a 110 °C. (Ohms·cm)</i>	<i>Resistividad extrapolada a 25 °C. (Ohms·cm)</i>
	<i>Soporte gres de pasta blanca</i>	$1 \cdot 10^{10}$ a $3 \cdot 10^8$ *	$2 \cdot 10^{12}$ a $1 \cdot 10^{10}$ *
	<i>Soporte gres de pasta roja</i>	$7 \cdot 10^{11}$ a $5 \cdot 10^8$ *	$3 \cdot 10^{13}$ a $3 \cdot 10^{10}$ *
	<i>Engobe de gres</i>	$4 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^9$
	<i>Esmalte opaco de Circonio</i>	$3 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{13}$
	<i>Esmalte opaco de Titanio</i>	$1.7 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$
	<i>Esmalte transparente</i>	$1.2 \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{10}$
	<i>Esmalte mate</i>	$4 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{11}$

\* Se indican los valores extremos obtenidos.

Los soportes de gres de pasta blanca y roja presentan ambos un valor alto de resistividad eléctrica. Se ha podido constatar una variación notable de los valores de la resistividad que podría estar asociada a la porosidad y heterogeneidad de estos materiales, aspectos que

en la determinación de la conductividad de un material deben ser evitados, pero que son inherentes a estos materiales cerámicos. De otro lado, se ha podido evidenciar la influencia del efecto del mecanizado realizado sobre las piezas, así las piezas que se han pulido después de su cocción presentan valores superiores a las que se habían pulido en crudo.

Por contra de lo sucedido en los soportes de gres de pasta blanca y roja las piezas de gres porcelánico, por su reducida porosidad, presentan mayor homogeneidad en los valores de resistividad.

El engobe estudiado ofrece una resistividad ligeramente inferior a la que de modo general presentan los esmaltes vitrificables estudiados y estos a su vez, presentan un comportamiento que varía fuertemente con la composición.

### 3.2. ESTUDIO Y DESARROLLO DEL VIDRIADO

Una vez caracterizados los diferentes materiales el siguiente objetivo propuesto es el poder desarrollar un esmalte vitrificable que reúna las condiciones de conductividad requeridas. Dejando para un estudio posterior el desarrollo de nuevos soportes y engobes.

A la vista de los resultados y de los análisis de composición obtenidos para los vidriados estudiados se plantean una serie de consideraciones:

- Los vidriados blancos de circonio se sitúan en la posición más desfavorable de los cuatro tipos estudiados. Quedan descartados como punto de partida.
- A priori no parece haber diferencias apreciables entre los otros tres vidriados. No obstante existe bibliografía abundante que resalta las propiedades semiconductoras del  $TiO_2$  así como de otros óxidos de interés cerámico como el  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , etc.

Se ha decidido trabajar con los óxidos,  $TiO_2$  y  $SnO_2$ , utilizados en los vidriados cerámicos como opacificantes.

Se ha tomado como punto de partida el esmalte opaco de titanio, que tiene como base una frita opaca de este elemento, que aparece con la referencia FT y cuya composición cualitativa se detalla en la tabla III.

<i>Tabla III</i>	$SiO_2$	$Al_3O_2$	$B_3O_2$	$ZnO$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O$	$K_2O$	$TiO_2$
<i>FT % en peso.</i>	55	5	5	10	10	3	1	5	6

A partir de esta frita se ha modificado su composición variando la cantidad de dióxido de titanio introducido en diferentes porcentajes en forma de anatasa, tanto en la formulación de la frita como por adición posterior a ella. Se han elaborado así cinco composiciones cuyo contenido en  $TiO_2$  se detalla en la tabla IV.

<i>Tabla IV</i>	<i>FT1</i>	<i>FT2</i>	<i>FT3</i>	<i>FT4</i>	<i>FT5</i>
<i>% en peso (fusión)</i>	6	9	0	6	3
<i>% en peso (adición)</i>	0	0	6	3	3
<i>% en peso <math>TiO_2</math> total</i>	6	9	6	9	6

Los valores obtenidos en todos los casos de la resistividad, extrapolada a 25°C, de

todas estas composiciones se encuentran comprendidas entre  $2 \cdot 10^{10}$ -  $4 \cdot 10^{10}$  no existiendo un comportamiento diferenciado significativo entre ellas. No se obtienen mejoras apreciables en cuanto a la disminución de la resistividad, en este rango de porcentajes de  $\text{TiO}_2$ , con su introducción tanto en adición como en fusión. Ni tampoco parece mejorar notablemente la conductividad al aumentar el porcentaje total. A la vista de estos resultados se ha decidido sustituir este opacificante por el dióxido de estaño.

El dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) es un semiconductor del tipo n ampliamente conocido y utilizado. En la industria cerámica se emplea como opacificante en la fabricación de vidriados blancos. La forma cristalina más común de este óxido es la casiterita que pertenece al grupo cristalográfico del rutilo, con una coordinación 6:3. Cristaliza por tanto en formas holoédricas del sistema tetragonal. Tiene una densidad de 6.8 a 7.1  $\text{g}/\text{cm}^3$  y una dureza Mohs de 6 a 7. En estado natural es de color negro pero el producto utilizado en cerámica es materia prima semielaborada y presenta un color blanco. En la figura 4 podemos ver la estructura de la celda unidad de la casiterita.

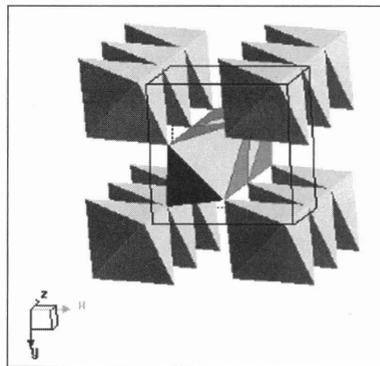


Figura 4. Estructura de la casiterita ( $\text{SnO}_2$ ).  
La casiterita tiene una estructura tipo rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

Se han elaborado composiciones con dióxido de estaño partiendo de la frita comercial de titanio (en la tabla IV aparece con la referencia FT1), eliminando de su composición original el  $\text{TiO}_2$ . El dióxido de estaño se ha introducido en adición posterior al fritado. Al objeto de comprobar el efecto que sobre la conductividad va a ejercer la adición del  $\text{SnO}_2$  se ha analizado también la conductividad de la frita utilizada como referencia (F0). Las composiciones se indican en la tabla V.

Tabla V	F0	FS1	FS2
% en peso $\text{SnO}_2$	0	6	35
% en peso Frita (F0)	100	94	65

La composición FS1 (6%  $\text{SnO}_2$ ) se ha formulado para comparar el efecto producido por el dióxido de estaño frente al dióxido de titanio, el equivalente en peso corresponde a la FT3 (6%  $\text{TiO}_2$  en adición). Por otro lado los datos de la bibliografía indican altos porcentajes de  $\text{SnO}_2$ , razón por la cual se ha tomado una formulación con el 35%. Los resultados aparecen en la tabla VI.

Tabla VI	Resistividad a 110 °C. (Ohms·cm)	Resistividad extrapolada a 25 °C. (Ohms·cm)
F0	$1 \cdot 10^{10}$	$1.7 \cdot 10^{10}$
FS1	$1 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^8$
FS2	$5 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^9$

Los datos obtenidos de la bibliografía indican que cabe esperar un aumento de la conductividad conforme aumentamos el contenido de dióxido de estaño. No obstante el dióxido de estaño es un material considerablemente refractario y que por tanto al adicionarse en porcentajes altos a la fritada modifica sustancialmente su fundencia. Esta parece ser la causa de que la resistividad de las formulaciones FS1 y la FS2 (6 y 35% de SnO<sub>2</sub> respectivamente) presente una tendencia diferente de lo que cabría esperar.

Podemos ver que se produce una mejora notable de la conductividad con la sustitución del TiO<sub>2</sub> por el SnO<sub>2</sub>. También se aprecia que la conductividad obtenida con la adición de dióxido de estaño mejora respecto del valor de la fritada de partida. No obstante los valores de resistividad no son suficientes ni tan siquiera empleando porcentajes considerables de SnO<sub>2</sub>. Para mejorar estos valores se ha recurrido al dopado del dióxido de estaño.

### 3.3. ESTUDIO Y DESARROLLO DE UN VIDRIADO BASADO EN EL DOPADO DEL DIÓXIDO DE ESTAÑO

En la bibliografía se encuentran datos de SnO<sub>2</sub> dopado con óxidos de Sb(III), Cu(II), Zn, V(III y V), Bi(III), etc. En esta fase se ha intentado mejorar los valores de conductividad del esmalte vitrificable partiendo de la fritada F0 a la que se ha incorporado dióxido de estaño dopado. En el SnO<sub>2</sub> se ha provocado la introducción de agentes dopantes para provocar defectos cristalinos en la red de la casiterita, y que como se ha comentado en la introducción inducen una mayor conductividad.

Se han preparado mezclas de óxido de estaño y del agente dopante calcinadas previamente a 1.350°C durante 1 hora, y después se ha añadido como aditivo sobre la fritada de referencia (F0) en la relación en peso del 65% de fritada y 35% de la mezcla calcinada de óxido de estaño y agente dopante. En la tabla VII se pueden ver las composiciones preparadas.

Tabla VII % peso	FSb	FBi	FV	FLi
% SnO <sub>2</sub>	33	31.9	33.7	9
% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	--	--	--
% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	3.1	--	--
% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	--	--	1.3	--
% Li <sub>2</sub> O	--	--	--	1
% F0	65	64.3	65	90

Los resultados obtenidos se indican en la tabla VIII:

Tabla VIII	Resistividad a 110 °C. (Ohms-cm)	Resistividad extrapolada a 25 °C. (Ohms-cm)
FSb	3·10 <sup>9</sup>	1.4·10 <sup>7</sup>
FBi	4·10 <sup>10</sup>	9·10 <sup>10</sup>
FV	5·10 <sup>10</sup>	1.4·10 <sup>11</sup>
FLi	3·10 <sup>10</sup>	1.4·10 <sup>11</sup>

Se aprecia que las muestras dopadas con óxido de bismuto (III), vanadio (V) y litio no mejoraron la conductividad alcanzada previamente por la composición FS2. Sin embargo, se aprecia que la muestra dopada con óxido de antimonio (III) sí que presenta una mejora apreciable, el producto obtenido tiene tonalidad gris (actualmente ya se comercializa un color cerámico gris de estaño-antimonio).

Se han preparado una serie de composiciones en las que, por un lado se ha comprobado el efecto que tiene la introducción del dióxido de estaño fritado o en adición posterior,

y de otro lado obtener la relación  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  óptima. Para ello los óxidos de estaño y antimonio se han fritado junto con el resto de óxidos de la composición de la frita de referencia. Las composiciones así preparadas aparecen en la tabla IX.

<i>Tabla IX</i>	<i>FS2</i>	<i>FS3</i>	<i>FS4</i>	<i>FS5</i>	<i>FS6</i>
<i>% peso</i>					
<i>% SnO<sub>2</sub></i>	35 en adición	35 en fusión	34	33	32
<i>% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0	0	1	2	3
<i>% F0</i>	65	65	65	65	65

Las resistividades obtenidas aparecen en la tabla X.

<i>Tabla X</i>	<i>Resistividad</i> <i>a 110 °C. (Ohms·cm)</i>	<i>Resistividad</i> <i>extrapolada a 25 °C. (Ohms·cm)</i>
<i>FS2</i>	$5 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^9$
<i>FS3</i>	$5 \cdot 10^{10}$	$1.5 \cdot 10^{11}$
<i>FS4</i>	$3 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^8$
<i>FS5</i>	$3 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^9$
<i>FS6</i>	$5 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$

Los valores de resistividad de las composiciones no cumplen los requisitos que marca la normativa. No obstante se pueden extraer algunas conclusiones.

En lo que respecta a la evolución de la conductividad con la relación  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ , al aumentar ésta, la resistividad decrece hasta un mínimo situado entre las relaciones 34/1 y 33/2, a partir del cual comienza a aumentar. Las fritas presentaron todas ellas una tonalidad gris.

A la vista de los resultados de las fritas FS2 y FS3 se puede apreciar que la conductividad obtenida al añadir el  $\text{SnO}_2$  directamente en lugar de introducirlo en el fritado es mayor. Las figuras 5 y 6 muestran las imágenes de MEB de las muestras FS2 y FS3 (35%  $\text{SnO}_2$  en adición y fusión respectivamente), se puede ver la diferencia en la distribución del  $\text{SnO}_2$ . Para la muestra en fusión la distribución es mucho más uniforme como consecuencia del fritado y esta diferencia podría ser la causa de la diferencia de comportamiento. Así pues, si se introduce el  $\text{SnO}_2$  directamente sin fritarlo de un lado se obtiene un mejor rendimiento desde el punto de vista de la conductividad y de otro se simplifica la elaboración de la frita puesto que este óxido es muy refractario ( $T^a$  de fusión  $1.650^\circ\text{C}$ ). El óxido de antimonio (III) se introducirá fritado puesto que ocasiona problemas derivados de la desgasificación que provoca.

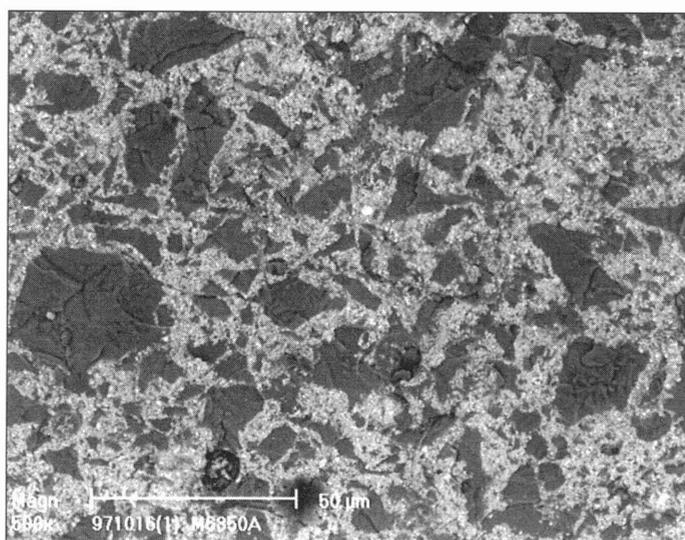


Figura 5.  $\text{SnO}_2$  por adición.

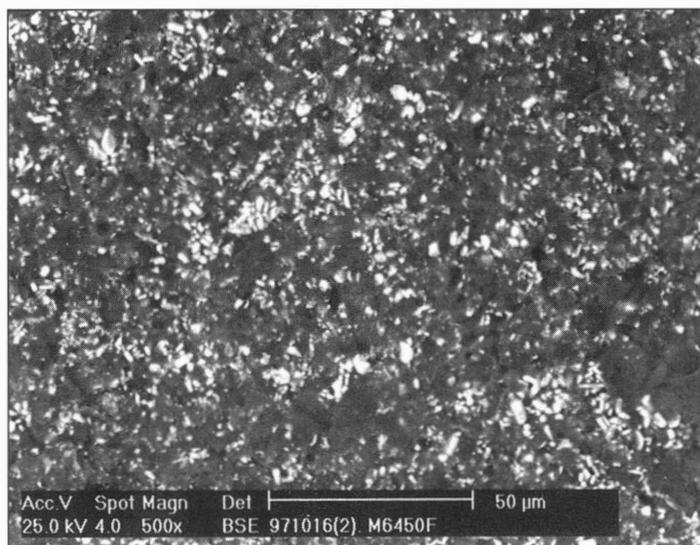


Figura 6. SnO<sub>2</sub> en fusión.

Por todo ello, se prepararon una serie de muestras en las que el estaño se adiciona posteriormente y el antimonio se introduce en el proceso de fritado junto con el resto de óxidos de la composición, a estas fritas se las ha referenciado como FSb (su composición varía en función del % de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La composición porcentual de SnO<sub>2</sub> y fritas, y las resistividades obtenidas se encuentran en las tablas XI y XII respectivamente.

Tabla XI % peso	FS7	FS8	FS9
% SnO <sub>2</sub> en adición	34	33	32
% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la fritas FSb	1	2	3
% FSb	66	67	68

Tabla XII	Resistividad a 110 °C. (Ohms·cm)	Resistividad extrapolada a 25 °C. (Ohms·cm)
FS7	4·10 <sup>-4</sup>	6·10 <sup>5</sup>
FS8	2·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>6</sup>
FS9	8·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>6</sup>

Se puede apreciar que para las tres composiciones estudiadas la resistividad obtenida se encuentra en un rango que permite alcanzar las especificaciones de instalación en los locales descritos en la introducción, en lo que respecta al vidriado.

Se consigue por un lado obtener un producto blanco, se facilita el fritado y se mantiene una constancia de las propiedades, a la vez que se obtiene un producto con una resistividad lo suficientemente baja para los usos que se pretenden.

La mejora de la conductividad respecto de los valores obtenidos para las composiciones con sólo dióxido de estaño, está asociada a la introducción de iones Sb<sup>+3</sup>, en la red de la casiterita. Este dopado, puesto que los radios iónicos del Sn<sup>+4</sup> (0.69 amstrons) y del Sb<sup>+3</sup> (0.80 amstrons) son diferentes, produce una distorsión de la red que se puede apreciar por el desplazamiento de los picos característicos de la red de casiterita, respecto del patrón (Ficha 41-1445 JCPDS Casiterita) en difracción de rayos X (DRX) de la figura 7.

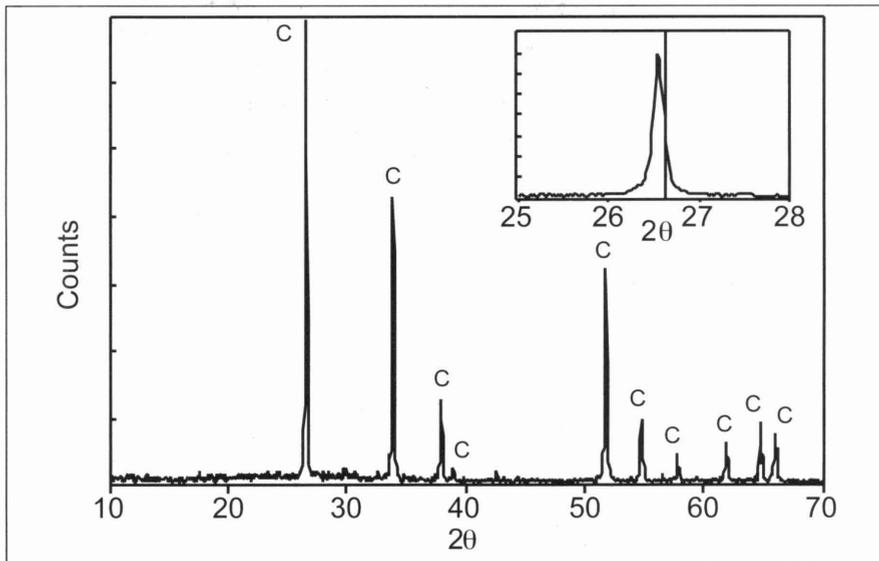


Figura 7. DRX de la composición FS8 (33% SnO<sub>2</sub> en adición, 2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritado), donde se puede apreciar que sólo se identifica la fase cristalina casiterita (41-1445), junto con el desplazamiento de los picos. C: Casiterita.

Puesto que el coste del SnO<sub>2</sub> es un aspecto a considerar, se ha reducido el porcentaje total de SnO<sub>2</sub> al objeto de optimizarlo. Se han preparado dos composiciones con SnO<sub>2</sub> dopado con Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tomando la composición relativa de óxido de estaño y antimonio del 33/2 (la de la composición FS8) manteniéndola constante, por considerar que ésta se encuentra próxima al óptimo de dicha relación. Las composiciones y resultados aparecen en las tablas XIII y XIV.

Tabla XIII % peso	FS10	FS11
% SnO <sub>2</sub> en adición	10	25
% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la fritada FSb	0.6	1.5
% FSb	89.4	73.5

Tabla XIV	Resistividad a 110 °C. (Ohms·cm)	Resistividad extrapolada a 25 °C. (Ohms·cm)
FS10	3·10 <sup>7</sup>	1.6·10 <sup>9</sup>
FS11	9·10 <sup>4</sup>	1.4·10 <sup>6</sup>

La tendencia de los resultados indica que conforme aumentamos el contenido global de SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora la conductividad del vidriado.

Podemos ver que la composición con un 25% de dióxido de estaño y la cantidad equivalente de óxido de antimonio (III) al 33/2, presenta una conductividad del mismo orden a la obtenida para las composiciones FS7 a FS9. Así pues, es viable la reducción del porcentaje total de SnO<sub>2</sub>.

En la figura 8, podemos ver la evolución de la resistividad eléctrica con la temperatura de las muestras FS7 a FS9. En ella se puede apreciar que la dependencia que presenta la resistividad con la temperatura permite estimar con ciertas garantías el valor a temperatura ambiente. En la figura 9 se representan los valores de resistividad frente a los porcentajes de SnO<sub>2</sub> de las composiciones FS2 (0% SnO<sub>2</sub>), FS10 (10% SnO<sub>2</sub>), FS11 (25% SnO<sub>2</sub>) y FS8 (35% SnO<sub>2</sub>).

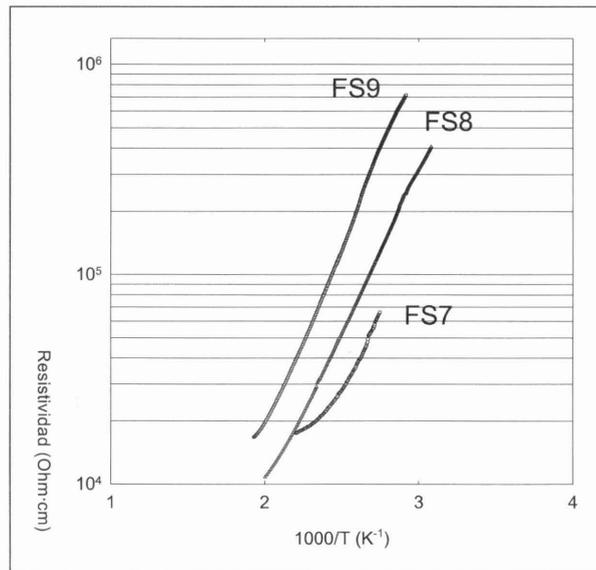


Figura 8. Resistividad & 1000/T de las dos últimas series.

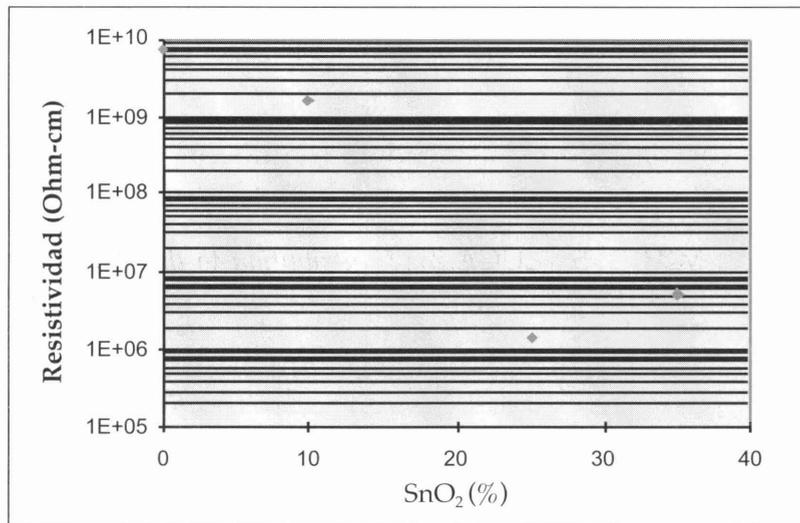


Figura 9. Resistividad frente a % de SnO<sub>2</sub>.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han caracterizado los tres tipos de pavimentos, gres de pasta blanca y roja, y gres porcelánico y se ha podido comprobar que los productos convencionales que se están produciendo no presentan la conductividad necesaria que se requiere para los usos que se indican en la instrucción MIE BT 025.

Se ha obtenido una composición y desarrollado un procedimiento de elaboración de un esmalte vitrificable que reúne las características antielectrostáticas, basado en el sistema SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y que entraría en la clasificación de esmaltes opacos blancos.

Pese a no haber obtenido buenos resultados en el dopado del dióxido de estaño con otros óxidos, no es descartable que otras composiciones permitan obtenerlos. Queda abierta la posibilidad de emplear diferentes porcentajes, dopar el TiO<sub>2</sub> o emplear otros óxidos semiconductores.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. FERNÁNDEZ, J.M.: El vidrio. CSIC. *Fundación Centro Nacional del Vidrio. Real Fábrica de Cristales de la Granja*. Madrid, 1991.
2. HENC, L.L.; WEST J.L.: *Principles of electronic ceramics*. John Wiley & Sons. New York, 1990.
3. MAUSON, A.J.; HERBERT, J.M.: *Electroceramics materials, properties and applications*. Chapman & Hall. Londres, 1993.
4. HUHEEY J.E.; KEITER E.A.; KEITERR.L.: *Inorganic chemistry. Principles of structure and reactivity*. HarperCollins College Publishers, 1993.
5. RICHERSON D.W.: *Modern ceramic engineering. Properties, procesing, and use in desing*. Marcel Dekker, New York, 1992.
6. JURADO, J.R.: *Propiedades de materiales cerámicos avanzados: Propiedades eléctricas*. Cerámica Información 209 (1996), 13-23.
7. LOCH L.D.: *Semiconducting Nature Of Stannic Oxide*. J. Electrochem. Soc, 110 1081 (1963)
8. ZUCA, S.; MIHIU, S.; ZAHARESCU, M.: *Electrical properties of the ceramics in the Sn-Sb-Cu-O sysem*. Fourth Euro Ceramics Vol 5, 373-380.
9. ZAHARESCU, M.; MIHIU, S.; ZUCA, S.: *Contribution to the study of SnO<sub>2</sub>-based ceramics. Part I. High-temperature interaction of tin (IV) oxide with antimony (III) oxide and copper (II) oxide*. J. Mat. Science, 26, 1666-1672, 1991.
10. ZUCA, S.; TERZI, M.; ZAHARESCU, M.; MATIASOYSKY, K.: *Contribution to the study of SnO<sub>2</sub>-ceramics. Part II. Effect of various oxide aditive on the sintering capacity and electrical conductivity of SnO<sub>2</sub>*.
11. SAHAR, M. R., HASBULLAH, M. *Properties of the SnO<sub>2</sub>-based ceramics*. Third Euro Ceramics Vol 2, 455-460.
12. PARIA, M.K.; MAITI, H.S.: *Electrical conductivity and defect structure of polycrystalline tin dioxide doped with antimony oxide*. J. Mater. Sci. 17 (1982) 3275.