

Antibacterial, anti-stain and scratch-resistant crystallines

Cristalline antibatteriche, antimacchie ed antigraffio

Antonio Fortuna, Domenico Fortuna, Elisabetta Martini - Setec (Civita Castellana, Italy)

One of the key aims of sanitaryware production is to improve product quality. This applies in particular to the gloss level of glazes, which can make all the difference between a high and a low quality product. However, the glazes currently used in the ceramic industry have a degree of surface microporosity that promotes the accumulation of dirt, lime scale, etc. After just a few months of use this naturally leads to the formation of surface patinas or even incrustations that are not only unhygienic but also reduce the gloss level of the glazed surfaces. The goal of the Setec technology laboratory was to find a permanent, low-cost solution to this problem. With this in mind, it developed crystallines for application to glazed products prior to firing.

The resultant formulations are based on the expertise and experience gained by Setec in more than 30 years of operation. By optimising the raw materials and their grinding times, it was possible to create a surface that is more resistant to the formation of incrustations, dirt and lime scale.

» Surface roughness

Before taking a detailed look at the tests, it is worth offering a brief introduction to a property that is very important for glaze gloss: surface roughness.

It is a well-known fact that surfaces are never perfectly flat but instead always have roughness such as grooves and ridges, even when they are machined with a high degree of precision. For our purposes, it is worth noting that a high surface finish equates with greater glossiness of the finished piece.

If the surface is smooth, it is easier to remove dirt and thereby avoid the formation of incrustations. From an optical standpoint, the behaviour of the surface in terms of roughness is fairly similar to that of a cavity: when light enters, it is reflected and absorbed before re-emerging, thereby losing some of its intensity.

The degree of surface finish can be quantified using various parameters: amplitude, spacing and hybrids.

Many parameters have been proposed over the years and there is still some debate regarding which are the most significant, but in this work just two parameters have been adopted, both of which are amplitude parameters:

Come è noto, uno degli obiettivi più importanti nella produzione dei sanitari è il miglioramento della qualità dei manufatti con particolare attenzione alla resa estetica degli smalti. La loro brillantezza è infatti sicuramente aspetto determinante in grado di fare la differenza fra un prodotto di fascia alta ed uno scadente.

Gli smalti attualmente usati nell'industria ceramica sono però caratterizzati da una microporosità superficiale tale da facilitare il deposito di sporco, calcare, ecc.

Tutto ciò naturalmente causa, dopo pochi mesi di utilizzo, la formazione di patine, o addirittura incrostazioni, che non solo compromettono l'igienicità ma portano anche alla perdita di brillantezza delle superfici smaltate.

L'obiettivo del laboratorio tecnologico Setec è stato quindi quello di cercare una soluzione permanente ed economica a tale problema. Sono state quindi sviluppate delle cristalline da applicare sul pezzo già smaltato, prima della cottura.

Le formulazioni sviluppate sono il frutto del know how e dell'esperienza maturata da Setec in oltre 30 anni di attività.

Grazie all'ottimizzazione delle materie prime e del loro tempo di macinazione, è stato possibile ottenere una superficie

con una maggiore resistenza alla formazione di incrostazioni di sporco/calcare.

» Rugosità superficiale

Prima di entrare nei dettagli delle prove, è bene fare una breve premessa su una proprietà molto importante per la brillantezza dello smalto: la rugosità superficiale.

È noto che qualsiasi superficie non è mai perfettamente piana, ma presenta sempre scabrosità, quali solchi e creste, anche quando è lavorata con grande accuratezza.

Per le nostre finalità, è bene evidenziare che un'elevata finitura superficiale si traduce in una maggiore brillantezza del pezzo finale; infatti, se la superficie è liscia, è più facile rimuovere lo sporco e quindi evitare la formazione di incrostazioni. Inoltre, da un punto di vista ottico, una superficie rugosa ha un comportamento parzialmente simile a quello di una cavità: quando vi entra il raggio di luce, questo subisce diverse riflessioni ed assorbe prima di uscirne, perdendo così intensità luminosa.

Il grado di finitura superficiale può essere quantificato da vari parametri: di ampiezza, di spaziatura e ibridi.

Negli anni ne sono stati proposti molti e si sta ancora discutendo sulla scelta dei più significativi; ai fini di questo lavoro si riportano solo 2 parametri, tutti di ampiezza:



applicare sul pezzo già smaltato, prima della cottura.

Le formulazioni sviluppate sono il frutto del know how e dell'esperienza maturata da Setec in oltre 30 anni di attività.

Grazie all'ottimizzazione delle materie prime e del loro tempo di macinazione, è stato possibile ottenere una superficie

- **Arithmetic average roughness (Ra):** this is the most common parameter and represents the absolute average value of the deviations of the real surface from the mean line (fig. 1). Although this parameter is widely used, it does not fully describe the surfaces and very different profiles may have the same value of Ra. The formula is as follows:

$$Ra = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |y(x)| dx \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

- **Total roughness:** this is given by the maximum distance between the highest peak Rp and the deepest valley Rv (fig. 2):

This parameter gives an immediate idea of the concept of field of tolerance, i.e. the width of the range within which all the surface irregularities are included.

However, it is strongly influenced by accidental irregularities.

» Semi-industrial tests: gloss, roughness and stain resistance

After conducting various preliminary tests, the Setec technology laboratory identified 2 different crystalline formulations suitable for application onto glazed sanitaryware prior to firing. Crystallines are characterised by the absence of opacifiers and therefore behave as transparent coatings, minimising surface roughness without hiding the original glaze.

To achieve this it is obviously vital to optimise application of the crystallines according to the operating conditions of the various glazing systems (air/glaze pressure regulation). In general, the layer of crystalline must be thin and have a specific gravity in the region of 1500 g/l.

To make a qualitative and quantitative analysis, various comparative tests were performed. In particular, it was decided to apply the two different crystallines onto glazed

- **Rugosità media aritmetica (Ra):** è il parametro più comune e rappresenta il valore medio assoluto degli scarti della superficie reale dalla linea media (fig. 1).

Anche se molto usato, non descrive completamente la superficie: può capitare che profili molto diversi abbiano lo stesso Ra; la formula di calcolo è la seguente:

$$Ra = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |y(x)| dx \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

- **Rugosità totale:** è data dalla massima distanza fra la cresta più alta Rp e la valle più profonda Rv (fig. 2):

Questo parametro ci fornisce immediatamente il concetto di campo di tolleranza, cioè l'ampiezza della fascia entro la quale sono comprese tutte le irregolarità superficiali. Tuttavia, risente fortemente delle irregolarità accidentali.

» Test semi-industriali: brillantezza, rugosità e resistenza alle macchie

Dopo diversi test preliminari, il laboratorio tecnologico Setec

ha individuato 2 diverse formulazioni di cristalline da applicare, come si diceva, prima della cottura su sanitari già smaltati. Come è noto, le cristalline sono caratterizzate dall'assenza di opacizzanti e per questo si comportano come rivestimenti trasparenti, consentendo quindi di minimizzare la rugosità superficiale senza nascondere lo smalto originale.

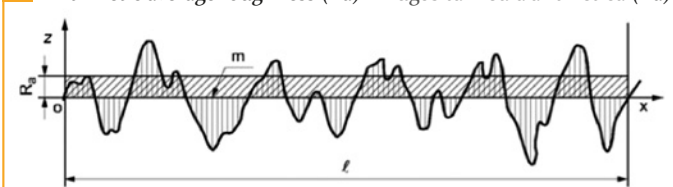
Ovviamente, per ottenere questo risultato è di fondamentale importanza ottimizzare l'applicazione delle cristalline in funzione delle condizioni operative (regolazione pressioni aria-smalto) dei vari impianti di smaltatura. In generale, lo strato di cristallina deve essere sottile e il peso specifico nell'ordine dei 1500 g/L.

Per fare un'analisi qualitativa e quantitativa, sono state effettuate diverse prove comparative. In particolare si è scelto di applicare le due diverse cristalline su alcuni pezzi crudi, già smaltati, di un noto produttore di sanitari.

I campioni ottenuti sono stati quindi confrontati con i pezzi semplicemente smaltati della stessa azienda.

Per avere un quadro più com-

1 Arithmetic average roughness (Ra) ~ Rugosità media aritmetica (Ra)



2 Fig. 2: Total roughness (Rt) ~ Rugosità totale (Rt)



unfired pieces produced by a well-known sanitaryware manufacturer. The samples were then compared with pieces without crystalline produced by the same company. To get a more complete picture, tests with one and two applications were performed for both crystallines (abbreviated as CR1 and CR2). The tables show the results of the

pleto, per entrambe le cristalline (abbreviate come CR1 e CR2) sono state eseguite prove sia con una che con due applicazioni.

Le tabelle mostrano i risultati

so migliorandola.

» Prova di resistenza agli alcali

La prova è fatta in conformità alla norma UNI 4543 con lo sco-

TABLE 1: RESULTS OF COLOUR, ROUGHNESS AND GLOSS TESTS

Risultati dei test condotti su colore, rugosità e luminosità

	Colour ~ Colore			Roughness (µm) ~ Rugosità (µm)		Gloss (°Gloss) Luminosità (°Gloss)
	L	a	b	Ra	Rt	
Standard glaze Smalto standard	91.10	0.99	1.59	0.12	1.07	143.1
Standard glaze Smalto standard + 1 application of CR1 + 1 applicazione di CR1	91.98	-0.13	0.23	0.10	0.98	145.6
Standard glaze Smalto standard + 2 applications of CR1 + 2 applicazioni di CR1	91.41	-0.01	0.62	0.11	0.84	142.9
Standard glaze Smalto standard + 1 application of CR2 + 1 applicazione di CR2	91.78	0.20	0.73	0.11	0.94	144.6
Standard glaze Smalto standard + 2 applications of CR2 + 2 applicazioni di CR2	91.21	0.25	0.80	0.09	1.02	141.2

tests in terms of roughness, colour, gloss and stain and alkali resistance (standard UNI 4543). The tests show that the crystallines reduce surface roughness without significantly altering the gloss level of the piece, and in many cases even improving it.

» Alkali resistance test

The test is performed in accordance with standard UNI 4543

dei test condotti relativamente a rugosità, colore, brillantezza e resistenza alle macchie ed agli alcali (Norma UNI 4543). Dalle prove emerge che le cristalline portano una riduzione della rugosità superficiale senza alterare sensibilmente la luminosità del pezzo, anzi spes-

po di verificare la resistenza del rivestimento all'azione di alcali forti senza subire alterazione nella brillantezza. Si utilizza una soluzione acquosa d'idrossido di sodio al 5%; il campione viene immerso in questa soluzione a 60° C e lasciato nella stessa per 72 ore; infine il provino vie-

TABLE 2: RESULTS OF GLOSS AND ALKALI RESISTANCE TESTS

Risultati dei test condotti su brillantezza e resistenza agli alcali

Alkali resistance test Prova di resistenza agli alcali	Gloss level before the test (°Gloss) Brillantezza prima del test (°Gloss)	Gloss level after the test (°Gloss) Brillantezza prima del test (°Gloss)	Gloss (°Gloss) Reduction in gloss (%)
Standard glaze Smalto standard	143.1	140.2	-2.02
Standard glaze Smalto standard + 1 application of CR1 + 1 applicazione di CR1	145.6	144.2	-0.96
Standard glaze Smalto standard + 2 applications of CR1 + 2 applicazioni di CR1	142.9	141.5	-0.99
Standard glaze Smalto standard + 1 application of CR2 + 1 applicazione di CR2	144.6	142.8	-1.24
Standard glaze Smalto standard + 2 applications of CR2 + 2 applicazioni di CR2	141.2	139.5	-1.20

for the purpose of determining the surface coating's resistance to strong alkalis without experiencing any change in gloss level. The sample is immersed in a 5% aqueous sodium hydroxide solution at 60° C and left to stand for 72 hours. The sample is then removed and compared with the reference specimen, noting any reductions in gloss. The alkali resistance test demonstrates that samples treated with both crystallines are less susceptible to gloss loss

» Stain resistance test

The purpose of this test is to determine the resistance of the glaze to the action of oxidising or staining agents without experiencing alterations in colour or gloss. This test is likewise performed in accordance with standard UNI 4543.

ne estratto e comparato con il riferimento, rilevando eventuali perdite di brillantezza.

La prova di resistenza agli alcali dimostra come entrambe le cristalline risentano meno della perdita di brillantezza.

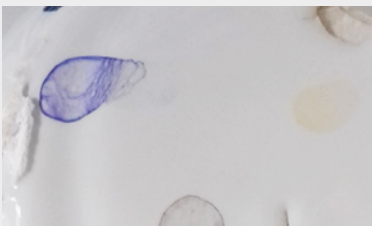
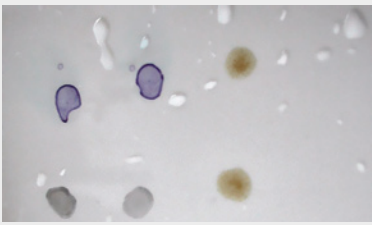
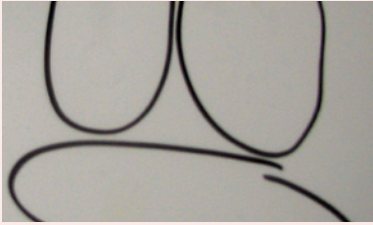
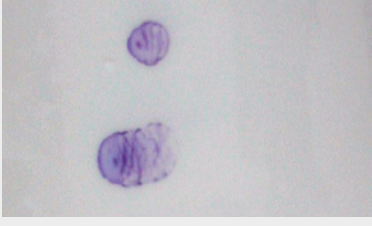
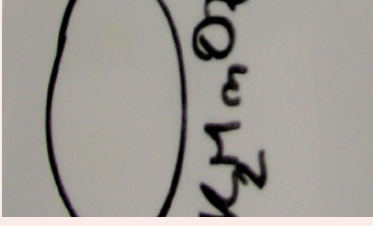
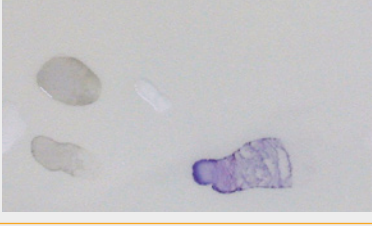
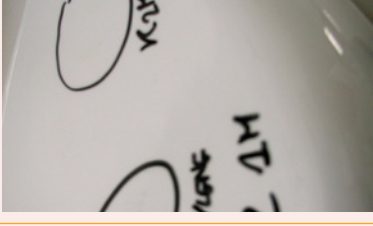
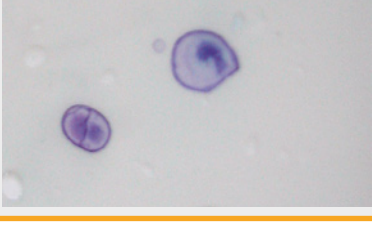
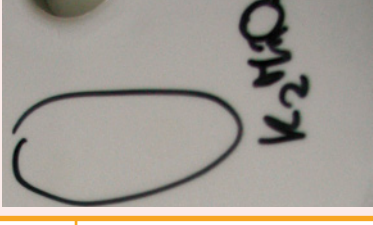
» Prova di resistenza alle macchie

La prova ha lo scopo di verificare la resistenza dello smalto all'azione di agenti ossidanti o coloranti senza subire alterazioni di colore e di brillantezza.

za. Anche questa prova è conforme alla norma UNI 4543.

Si depositano diverse soluzioni sulla superficie smaltata e si lasciano essiccare i liquidi di prova a temperatura ambiente. Dopo 72 ore si lavano le singole zone con acqua distillata per poi comparare il campione con il riferimento, rilevando eventuali perdite di brillantezza e/o macchie. Nella tabella 3 sono riportate le prove per tutti i casi. Anche in questo caso i risultati sono ottimi: le cristalline scelte, diversamente dallo

TABLE 3: RESULTS OF THE STAIN RESISTANCE TESTS
Risultati dei test condotti sulla resistenza alle macchie

Stain resistance test Prova di resistenza alle macchie	Washing with H2O Lavaggio con H2O	Washing with H2O + cloth Lavaggio con H2O + panno	Results Risultati
Standard glaze Smalto standard			The stain persists ~ Permane la macchia • methylene blue ~ blu di metilene • potassium permanganate ~ permanganato di potassio • silver nitrate ~ nitrato di argento
Standard glaze Smalto standard + 1 application of CR1 + 1 applicazione di CR1			The stains disappear, leaving only a slight mark when viewed against the light for all tested staining agents. Scompaiono le macchie, rimane solo un leggero alone in controluce di tutti i coloranti testati.
Standard glaze Smalto standard + 2 applications of CR1 + 2 applicazioni di CR1			The stains disappear, leaving only a slight mark when viewed against the light for potassium permanganate. Scompaiono le macchie, rimane solo un leggero alone in controluce del permanganato di potassio.
Standard glaze Smalto standard + 1 application of CR2 + 1 applicazione di CR2			The stains disappear, leaving only a slight mark when viewed against the light for potassium permanganate and methylene blue. Scompaiono le macchie, rimane solo un leggero alone in controluce del permanganato di potassio e del blu di metilene.
Standard glaze Smalto standard + 2 applications of CR2 + 2 applicazioni di CR2			The stains disappear, leaving only a slight mark when viewed against the light for potassium permanganate and silver nitrate. Scompaiono le macchie, rimane solo un leggero alone in controluce del permanganato di potassio e del nitrato d'argento.

Various solutions are deposited on the glazed surface and left to dry at ambient temperature. After 72 hours the individual areas are washed with distilled water and the sample compared with the reference specimen, noting any reductions in gloss and/or stains.

Table 3 shows the tests for all cases considered. Once again the results were excellent, the chosen crystallines showing a significantly higher stain resistance to the standard.

Scratch resistance test

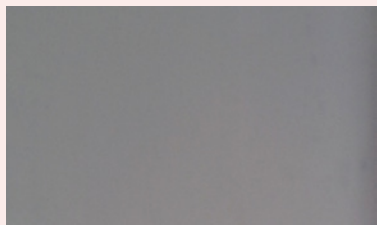
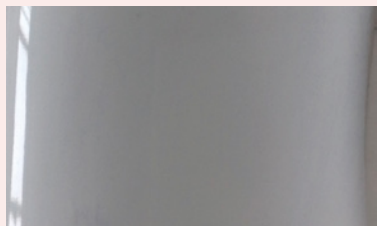
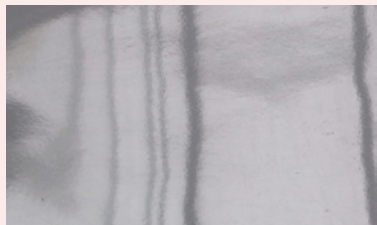
This test simulates the abrasion caused by cleaning operations and allows the material's abrasion resistance to be determined. Once again the results were excellent.

Conclusions

The aim of the research project described was to identify crystallines that would be capable of increasing resistance to staining and gloss loss. To achieve this, it was necessary to reduce surface roughness through a meticulous choice of raw materials and their grinding times. The selected formulations, applied directly to the glazed pieces prior to firing, not only pass the tests with flying colours but also show excellent resistance to scratching and consequently wear.

It is also worth noting that these crystallines contain the antibacterial additive BS02MT, which is applied only in the final layer. In addition to the above-mentioned advantages this allows a bactericidal effect to be obtained for negligible cost. X

TABLE 4: RESULTS OF ABRASION RESISTANCE TESTS
Risultati dei test condotti sulla resistenza all'abrasione

Stain resistance test Prova di resistenza alle macchie	Washing with H2O + cloth Lavaggio con H2O + panno	Results Risultati
Standard glaze Smalto standard		Signs of surface scratching after treatment with abrasive sponge. Evidenza di graffi superficiali dopo il trattamento con spugna abrasiva.
Standard glaze Smalto standard + 1 application of CR1 + 1 applicazione di CR1		Signs of surface scratching after treatment with abrasive sponge. Appaiono leggerissimi graffi superficiali dopo il trattamento con spugna abrasiva.
Standard glaze Smalto standard + 2 applications of CR1 + 2 applicazioni di CR1		Very slight signs of surface scratching after treatment with abrasive sponge. Appaiono leggerissimi graffi superficiali dopo il trattamento con spugna abrasiva.
Standard glaze Smalto standard + 1 application of CR2 + 1 applicazione di CR2		No sign of surface scratching after treatment with abrasive sponge. Non appaiono graffi superficiali dopo il trattamento con spugna abrasiva.
Standard glaze Smalto standard + 2 applications of CR2 + 2 applicazioni di CR2		No sign of surface scratching after treatment with abrasive sponge. Non appaiono graffi superficiali dopo il trattamento con spugna abrasiva.

standard, presentano una spiccata resistenza alle macchie

Prova di resistenza al graffio

Quest'ultima prova simula l'abrasione dovuta alle operazioni di pulizia del pezzo e consente di valutare la resistenza all'abrasione del materiale. Anche in questo caso i risultati sono ottimi.

Conclusions

La ricerca descritta aveva come scopo l'individuazione di cristalline in grado di aumentare la resistenza alle macchie e alla perdita di brillantezza. Per raggiungere quest'obiettivo è stato necessario ridurre la rugosità superficiale mediante un'accurata scelta delle materie prime e del loro tempo di macinazione. Le formulazioni selezionate, applicate direttamente sui pezzi smaltati prima della cottura, non solo superano brillantemente i test previsti, ma mostrano anche un'eccellente resistenza al graffio e quindi all'usura.

Inoltre, è bene evidenziare che queste cristalline contengono anche l'additivo antibatterico BS02MT che quindi viene applicato solamente sull'ultimo strato.

Questa scelta, oltre a vantaggi citati, consente anche di ottenere un effetto battericida ad un costo irrilevante. X