

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE UN GRES
PORCELANICO

POR
JAVIER CUELLAR LOZANO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS
con Especialidad en Ingeniería Cerámica

Septiembre, 2000

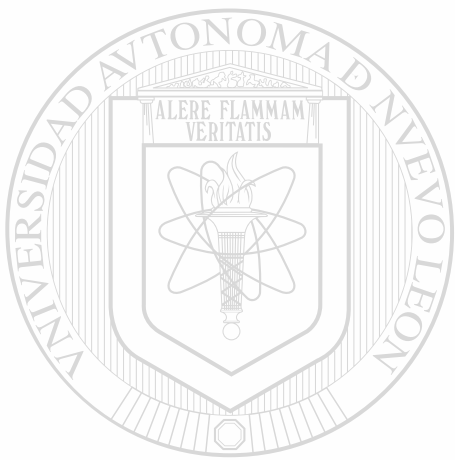
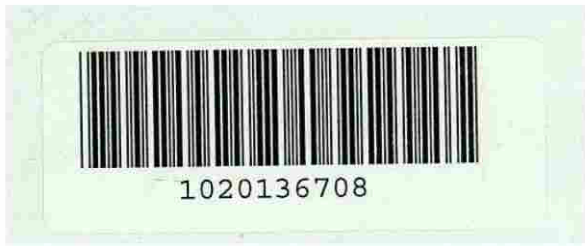
TM

Z5521

FCQ

2000

C8



UANL

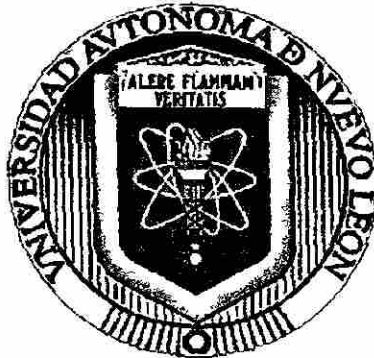
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN GRES PORCELÁNICO

Por

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

JAVIER CUÉLLAR LOZANO

®

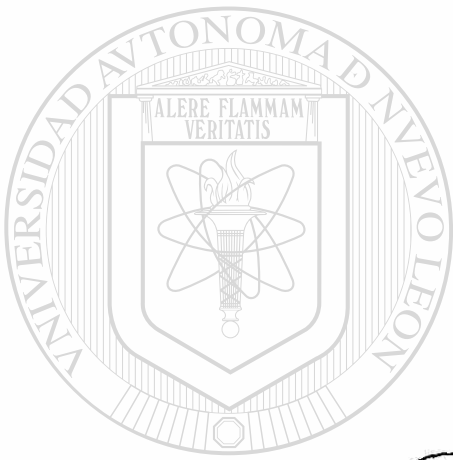
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en Ingeniería Cerámica**

Septiembre, 2000

TM
ZSS21
TEQ
2000
C8

0141-22960



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FONDO GENERAL DE BIBLIOTECAS
TESIS

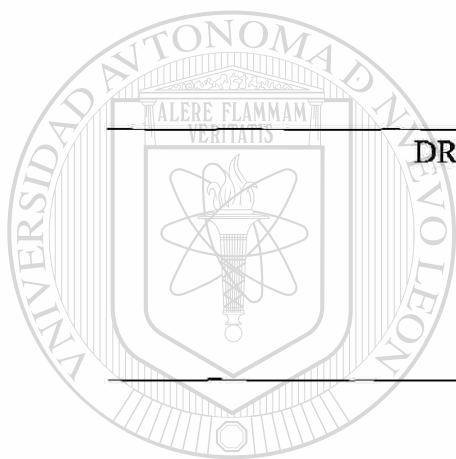
®

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN GRES PORCELÁNICO

Aprobación de la tesis:

DRA. MARÍA IDALIA GÓMEZ DE LA FUENTE

ASESORA Y DIRECTORA DE TESIS



DR. MARIO R. ZAMUDIO CASTILLO

REVISOR Y SINODAL

M.C. LUIS E. VALDÉS GÁMEZ

REVISOR Y SINODAL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ

REVISOR Y SINODAL

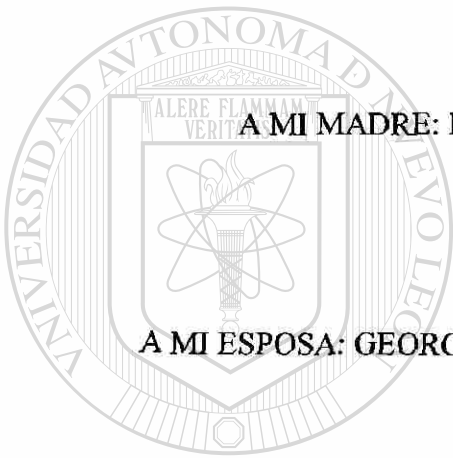
M.C. MARTHA ALICIA SUÁREZ HERRERA

COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS

SEPTIEMBRE, 2000

DEDICATORIA

A MI PADRE: CRUZ, POR SUS VALORES Y PRINCIPIOS.



A MI MADRE: MARÍA LUISA, POR SU CARÍÑO Y TERNURA.

A MI ESPOSA: GEORGINA MAYERLIN, POR SU AMOR Y COMPRENSIÓN.

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

A MI HIJA: ANA PAULA, LA ILUSIÓN DE MI VIDA.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



GRACIAS

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios, Nuestro Señor, por brindarme el don de la inteligencia, la cual me ha permitido comprender una pequeña parte de su gran obra.

A Lamosa Revestimientos S.A. de C.V. por su apoyo económico y técnico, sin el cual, el presente trabajo no podría haberse cristalizado.

Al Ing. Rodolfo Ramírez Manuel por su ayuda incondicional en mis estudios de maestría.

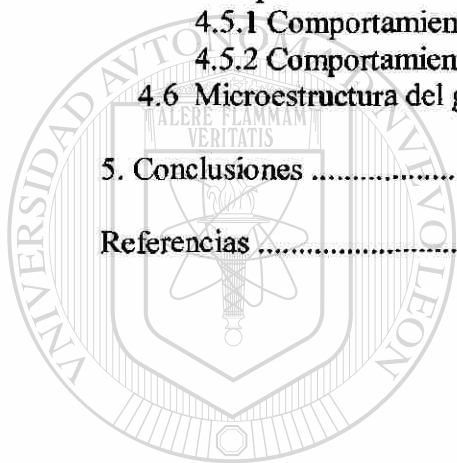
A mis asesores, Dra. María Idalia Gómez de la Fuente, Dr. Mario R. Zamudio Castillo y M.C. Luis E. Valdés Gámez por su valiosa colaboración en el desarrollo de esta tesis.

A las siguientes personas e instituciones: M.C. Emma Davenport Tijerina, Ing. Santa Quintana García y Sr. Daniel Arriaga Arroyo, de Lamosa Revestimientos S.A. de C.V., al Q.C.B. Hugo Fonseca Oviedo, del Centro Internacional de Desarrollo de Materiales Cerámicos (CIDEMAC), al M.C. Ventura Rodríguez, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), al Ing. Javier Torres, de la compañía K.T. Clay de México y al Ing. Javier Gorriz, de la compañía Torrecid México S.A. de C.V.

CONTENIDO:

Resumen	1
1. Introducción	3
1.1 Breve historia del recubrimiento cerámico.....	4
1.2 Antecedentes	7
1.2.1 ¿Qué es un gres porcelánico?	7
1.2.2 Características técnicas del gres porcelánico.....	8
1.2.3 Tendencias económicas del gres porcelánico.....	9
1.2.4 Trabajos previos.....	15
1.3 Objetivos	19
2. Proceso de fabricación del gres porcelánico.....	20
2.1 Ciclo de producción.....	21
2.2 Materias primas	22
2.3 Preparación del polvo.....	23
2.4 Prensado	26
2.5 Secado	27
2.6 Cocción	28
2.7 Selección	31
2.8 Técnicas de decoración y esmaltado del gres porcelánico.....	33
2.8.1 Decoración	33
2.8.2 Esmaltado	38
3. Experimentación	40
3.1 Selección y estudio de materias primas.....	41
3.1.1 Selección	41
3.1.2 Análisis químico	42
3.1.3 Análisis mineralógico	42
3.1.4 Distribución de tamaño de partícula	43
3.1.5 Área superficial	43
3.2 Desarrollo de formulaciones.....	44
3.3 Síntesis de gres porcelánico.....	45
3.4 Evaluación de desempeño del gres porcelánico.....	48
3.4.1 Evaluación reológica	48
3.4.2 Evaluación física	49
3.4.3 Evaluación en cocción	52
3.5 Análisis de difracción de rayos X.....	53
3.6 Análisis térmico diferencial/termogravimétrico.....	54
3.7 Análisis dilatométrico.....	54
3.7.1 Comportamiento en crudo	54
3.7.2 Comportamiento en cocido	55
3.8 Análisis de microscopía electrónica de barrido.....	56

4. Discusión de resultados.....	57
4.1 Caracterización de las materias primas.....	58
4.1.1 Análisis químico	58
4.1.2 Análisis mineralógico	60
4.1.3 Distribución de tamaño de partícula y área superficial	61
4.2 Evaluación de desempeño de las formulaciones	70
4.2.1 Evaluación reológica	70
4.2.2 Evaluación física	72
4.2.3 Evaluación en cocción	74
4.3 Caracterización del gres porcelánico	78
4.4 Comportamiento térmico del gres porcelánico	87
4.5 Comportamiento dilatométrico del gres porcelánico	88
4.5.1 Comportamiento en crudo	88
4.5.2 Comportamiento en cocido	90
4.6 Microestructura del gres porcelánico	97
5. Conclusiones	103
Referencias	106



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Clasificación de los recubrimientos cerámicos según la absorción de agua.....	7
Tabla 2	Características técnicas del gres porcelánico.....	8
Tabla 3	Requisitos de resistencia a la flexión y resistencia a la abrasión establecidos por las normas europeas para varios grupos de recubrimientos prensados en seco.....	9
Tabla 4	Producción y venta de gres porcelánico en Italia.....	13
Tabla 5	Distribución por tamaño en formato cuadrado de la producción de gres porcelánico.....	14
Tabla 6	Distribución por tamaño en formato rectangular de la producción de gres porcelánico.....	14
Tabla 7	Compañías que fabrican gres porcelánico en el continente Americano..	14
Tabla 8	Materias primas utilizadas en las formulaciones de gres porcelánico.....	42
Tabla 9	Formulaciones de gres porcelánico.....	44
Tabla 10	Análisis químico de las materias primas en %.....	59
Tabla 11	Análisis mineralógico cualitativo de las materias primas.....	60
Tabla 12	Tamaño promedio de partícula y área superficial de las materias primas.....	61
Tabla 13	Curvas de defloculación de las formulaciones de gres porcelánico.....	71
Tabla 14	Evaluación física de las formulaciones de gres porcelánico.....	72
Tabla 15	Estudio de gresificación de las formulaciones seleccionadas.....	75
Tabla 16	Fases cristalinas del gres porcelánico a diferentes temperaturas.....	78

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

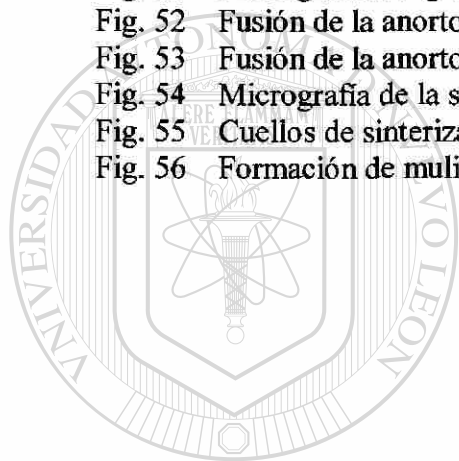
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



INDICE DE FIGURAS

Fig. 1	Evolución de la producción mundial de gres porcelánico.....	11
Fig. 2	Evolución de la producción mundial y en Italia de gres porcelánico.....	12
Fig. 3	Diagrama ternario arcilla-feldespato-sílica.....	16
Fig. 4	Ejemplo de un diagrama de gresificación de un soporte de gres (grupo B1b).....	17
Fig. 5	Ciclo de producción del gres porcelánico.....	21
Fig. 6	Almacenamiento de las materias primas.....	23
Fig. 7	Molinos de bolas.....	25
Fig. 8	Secador por aspersión.....	25
Fig. 9	Silos de almacenamiento.....	25
Fig. 10	Prensa hidráulica.....	26
Fig. 11	Secador vertical.....	27
Fig. 12	Horno de rodillos utilizado en la cocción del gres porcelánico.....	28
Fig. 13	Curva de cocción industrial para la fabricación de gres porcelánico no esmaltado.....	29
Fig. 14	Máquina clasificadora.....	31
Fig. 15	Esquema de decoración de la masa.....	34
Fig. 16	Esquema de decoración penetrante.....	34
Fig. 17	Esquema de decoración de la masa en superficie.....	36
Fig. 18	Esquema de decoración con serigrafía superficial.....	36
Fig. 19	Esquema de decoración mediante calcomanía.....	37
Fig. 20	Esquema de esmaltado y decoración tradicional.....	38
Fig. 21	Esquema de esmaltado en seco por prensa.....	39
Fig. 22	Curva de cocción del gres porcelánico.....	47
Fig. 23	Método de síntesis.....	47
Fig. 24	Difractograma del caolín 1.....	62
Fig. 25	Difractograma del caolín 2.....	63
Fig. 26	Difractograma del caolín 3.....	64
Fig. 27	Difractograma del caolín 4.....	65
Fig. 28	Difractograma de la arcilla 1.....	66
Fig. 29	Difractograma de la arcilla 2.....	67
Fig. 30	Difractograma de la arcilla 3.....	68
Fig. 31	Difractograma del feldespató 1.....	69
Fig. 32	Curva de gresificación de la formulación GP-1.....	76
Fig. 33	Curva de gresificación de la formulación GP-2.....	76
Fig. 34	Curva de gresificación de la formulación GP-3.....	77
Fig. 35	Curva de gresificación de la formulación GP-4.....	77
Fig. 36	Difractograma de la muestra de gres porcelánico sin cocción.....	80
Fig. 37	Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 400°C.....	81
Fig. 38	Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 600°C.....	82
Fig. 39	Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 800°C.....	83
Fig. 40	Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 1000°C.....	84

Fig. 41	Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 1100°C.....	85
Fig. 42	Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 1200°C.....	86
Fig. 43	Termograma de la muestra de gres porcelánico utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.....	92
Fig. 44	Termograma de la muestra de gres porcelánico utilizando una velocidad de calentamiento de 15°C/minuto	93
Fig. 45	Curva dilatométrica de la muestra de gres porcelánico sin cocción.....	94
Fig. 46	Cálculo del coeficiente lineal de expansión térmica de 25-100°C.....	95
Fig. 47	Cálculo del coeficiente lineal de expansión térmica de 25-500°C.....	96
Fig. 48	Micrografía del gres porcelánico cocido a 1050°C.....	98
Fig. 49	Micrografía del gres porcelánico cocido a 1100°C.....	98
Fig. 50	Micrografía del gres porcelánico cocido a 1150°C.....	99
Fig. 51	Micrografía del gres porcelánico cocido a 1200°C.....	99
Fig. 52	Fusión de la anortoclasa en el gres porcelánico cocido a 1100°C (1000x)..	100
Fig. 53	Fusión de la anortoclasa en el gres porcelánico cocido a 1100°C (4000x)..	100
Fig. 54	Micrografía de la sinterización del gres porcelánico.....	101
Fig. 55	Cuellos de sinterización entre bordes de grano.....	101
Fig. 56	Formación de mulita en muestras de gres porcelánico cocidas a 1200°C...	102



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

LISTA DE SIMBOLOS

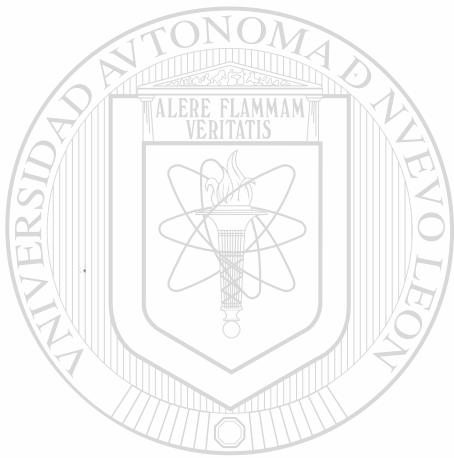
EN	Norma Europea
A	Absorción de agua
C	Contracción lineal total
δ	Resistencia a la flexión
α	Coefficiente lineal de expansión térmica
λ	Longitud de onda
kg	Kilogramo
g	Gramo
m	Metro
cm	Centímetro
mm	Milímetro
μm	Micra
s	Segundo
l	Litro
ml	Mililitro
Å	Angstrom
N	Newton
kV	Kilovoltio
mA	Miliamperio
°C	Grado centígrado



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





RESUMEN

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RESUMEN:

El presente trabajo logró desarrollar un gres porcelánico que cumple con las normas internacionales europeas y posee un desempeño tecnológico adecuado en cuanto a su comportamiento reológico, físico y en cocción. Se efectuó la caracterización del gres porcelánico por medio de la técnica de difracción de rayos X, se obtuvo su comportamiento térmico mediante el análisis térmico diferencial / termogravimétrico, así como, por dilatometría y se estudió su microestructura con el apoyo de la microscopía electrónica de barrido.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 BREVE HISTORIA DEL RECUBRIMIENTO CERÁMICO¹.

La historia de los recubrimientos cerámicos esta relacionada con el eterno deseo del hombre de combinar la belleza con la utilidad y se remonta a los principios de la civilización. Egipto, China y Babilonia han sido nombradas por los historiadores como las localidades en donde surgieron las artes cerámicas.

Los recubrimientos cerámicos fueron usados en Egipto muchos siglos antes de la época de Cristo. Arqueólogos han excavado en el valle del Nilo y han encontrado piezas de recubrimientos y lozas esmaltadas y cocidas estimándose su antigüedad entre los 12,000 y los 18,000 años.

Mas de las raíces de los recubrimientos cerámicos han sido encontradas en los valles del Tigris y Eufrates en donde los Babilonios y los Asirios gobernaron desde el año 2,800 hasta el 600 antes de Cristo. Majestuosos murales, brillantemente coloreados, de recubrimientos cerámicos y ladrillos engalanaban las fachadas de templos y palacios, los puentes y las paredes de las ciudades ancestrales de Khorsabad, Babilonia y Nineveh.

Los Persas, que reemplazaron a los Asirios alrededor del año 600 antes de Cristo, continuaron desarrollando el arte del recubrimiento cerámico bajo el liderazgo de Dario el grande. Ellos fueron la primera civilización conocida en decorar altamente sus recubrimientos esmaltados y ladrillos que utilizaron para embellecer sus construcciones.

Los Sarracenos, conocidos actualmente como Arabes, salieron de Arabia con la espada y el fuego para conquistar la mayor parte del mundo conocido en esa época. Los Sarracenos, siendo un pueblo nómada, viviendo en tiendas, se asombraron con la belleza de los recubrimientos cerámicos en las construcciones Persas. Los Sarracenos, quienes nunca fueron fabricantes de recubrimientos o constructores, se convirtieron en grandes decoradores y utilizaron los recubrimientos extensivamente por razones de belleza y durabilidad. Usando a los productores Persas, ellos revivieron el arte del recubrimiento cerámico. Ellos desarrollaron los recubrimientos geométricos los cuales usaron en un sinnúmero de bellos diseños, patrones y colores. Después de conquistar India, Egipto, Túnez y todo el norte de Africa, los Sarracenos establecieron fábricas de recubrimientos de los Persas en esos países.

Tiempo después, los Sarracenos, también conocidos como Moros, invadieron y conquistaron España, llevando el arte de la fabricación de recubrimientos con ellos y marcando con su estilo los recubrimientos decorados españoles. Una de las más famosas obras de arquitectura en el mundo, la Alhambra, en Granada, España, fue reconstruida en el siglo 13 utilizando recubrimientos altamente decorados y coloreados en decenas de formas diferentes, adornando casi cada sección de esta construcción y recreando las místicas noches Arabes.

El comercio vigente en aquellos tiempos entre España e Italia propició la entrada del arte de la fabricación de recubrimientos cerámicos a Italia. Los italianos, asimilaron los conceptos, y rápidamente surgieron figuras como Luca della Robbia cuyo trabajo inspirado en temas religiosos aun sigue vigente.

En nuestros días, tanto España como Italia, son los máximos exponentes en cuanto a producción, diseño e innovación de la industria cerámica de recubrimientos en el ámbito mundial.

En México, el arte de la fabricación de recubrimientos fue traído por los Españoles durante la conquista y una de sus más importantes expresiones fue la Talavera, en donde manualmente eran decorados los recubrimientos con colores vivos e intensos.

La fabricación industrial de recubrimientos cerámicos en México empezó formalmente durante la década de los treintas del siglo 20 en la ciudad de Monterrey, siendo Lamosa Revestimientos S.A. de C.V. una de las empresas pioneras en este ramo industrial. Actualmente, las empresas del ramo cerámico de nuestro país compiten de frente con compañías Españolas, Italianas, Brasileñas y de otros países, bajo un entorno comercial globalizado, utilizando tecnología de punta y estrategias agresivas de exportación.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.2 ANTECEDENTES.

1.2.1 ¿Qué es un gres porcelánico?

El gres porcelánico es un recubrimiento cerámico que es clasificado según la norma Europea EN-87 dentro del grupo BIa por tener absorciones de agua inferiores al 0.5% (ver tabla 1).

Tabla 1. Clasificación de los recubrimientos cerámicos según la absorción de agua².

MOLDEO \ ABSORCIÓN	GRUPO I		GRUPO IIa	GRUPO IIb	GRUPO III
	A ≤ 3%		3% < A ≤ 6%	6% < A ≤ 10%	A > 10%
A	GRUPO AI		GRUPO AIIa	GRUPO AIIb	GRUPO AIII
B	GRUPO BIa A < 0.5%	GRUPO BIb 0.5% ≤ A ≤ 3%	GRUPO BIIa	GRUPO BIIb	GRUPO BIII
C	GRUPO CI		GRUPO CIIa	GRUPO CIIb	GRUPO CIII

En la columna de la izquierda de la tabla 1 aparece el método de moldeo del recubrimiento cerámico, el cual puede ser:

Extruido (moldeo tipo A).- Recubrimiento cuya masa se moldea en estado plástico mediante una extrusora y la viga extruida se corta en piezas de una longitud predeterminada.

Prensado en seco (moldeo tipo B).- Recubrimientos formados de una masa reducida a polvo o pequeños granos y moldeados en matrices con alta presión.

Vaciado (moldeo tipo C).- Recubrimientos formados de una masa en estado de barbotina que se vierte en un molde o en una placa refractaria porosa que absorbe agua.

Cabe señalar, que la mayor parte de las compañías en el mundo utilizan como método de formación de sus recubrimientos el prensado en seco. Nuestro país no es la excepción y las compañías más importantes tales como Lamosa Revestimientos, Vitromex, Interceramic, Porcelanite y Cerámica Regiomontana siguen esta tendencia.

1.2.2 Características técnicas del gres porcelánico.

Debido a su baja porosidad que se refleja con una baja absorción de agua y a su microestructura, el gres porcelánico es el recubrimiento cerámico con mejores características técnicas (ver tabla 2 y 3).

Tabla 2. Características técnicas del gres porcelánico³.

CARACTERÍSTICA	ESTÁNDAR	VALOR REQUERIDO
ABSORCIÓN DE AGUA (%)	EN 99	< 0.5
RESISTENCIA A LA FLEXIÓN (N/mm ²)	EN 100	> 27
RESISTENCIA A LA ABRASIÓN (mm ³)	EN 102	< 205
RESISTENCIA AL CONGELAMIENTO	EN 202	NINGÚN DEFECTO
COEF. LINEAL DE EXPANSIÓN TÉRMICA (1/°C)	EN 103	< 9x10 ⁻⁶
RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO	EN 106	NINGUNA VARIACIÓN VISIBLE
RESISTENCIA AL CHOQUE TÉRMICO	EN 104	NINGUNA ALTERACIÓN
DUREZA ESCALA DE MOHS	EN 101	> 5
RESISTENCIA A LAS MANCHAS	EN 122	NINGUNA VARIACIÓN VISIBLE

Tabla 3. Requisitos de resistencia a la flexión y resistencia a la abrasión establecidos por las normas europeas para varios grupos de recubrimientos prensados en seco⁴.

CARACTERÍSTICA	ESTÁNDAR	VALOR REQUERIDO			
		BI	BIa	BIb	BIII
RESISTENCIA A LA FLEXIÓN(N/mm ²)	EN 100	> 27	> 22	> 18	> 15*
RESISTENCIA A LA ABRASIÓN(mm ³)**	EN 102	< 205	< 345	< 540	N/A

* Para recubrimientos con espesores menores o iguales a 7.5 mm. En caso de recubrimientos con espesores mayores a 7.5 mm, la resistencia a la flexión deberá ser mayor a 12 N/mm²

** En la prueba de resistencia a la abrasión desarrollada bajo el estándar europeo EN 102 se determina la cantidad de material removido del recubrimiento cuando este es sometido a los efectos de un material abrasivo.

Además de las características técnicas anteriores, el gres porcelánico tiene un óptimo comportamiento bajo las condiciones higiénicas más diversas por poseer una masa impermeable, la cual, no retiene con el tiempo ningún líquido, vapor y olor. Por tanto, este tipo de recubrimiento puede ser utilizado en edificios públicos, tales como escuelas y hospitales, así como, en edificios industriales. Otras características son su buena absorción acústica y su baja conductividad térmica³.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.2.3 Tendencias económicas del gres porcelánico.

Después del desarrollo del quemado rápido (cambio de hornos túnel por hornos de rodillos) que caracterizó el final de la década de los setentas y gran parte de la década de los ochentas, la segunda revolución a gran escala dentro del sector de recubrimientos cerámicos en el mundo es la del gres porcelánico⁵, un material que fue desarrollado aproximadamente hace cien años, pero que fue redescubierto a finales de la década de

los ochenta y que en opinión de muchos investigadores representa la nueva frontera para el año 2000.

Existen tres factores que han impulsado el desarrollo industrial y comercial del gres porcelánico:

Desarrollo tecnológico en la etapa de cocción.- La sustitución de los hornos túnel por hornos de rodillos tuvo como consecuencia una disminución considerable en los ciclos de cocción al pasar de 36 horas en promedio en los hornos túnel a ciclos menores de 60 minutos en los hornos de rodillos. Lo anterior, permitió bajar sensiblemente el consumo de combustible en los hornos y le brindó mayor flexibilidad al proceso de producción. Así mismo, como el grado de equipamiento de los hornos de rodillos en sistemas de control y combustión es mayor, se facilitó el control dimensional del producto.

Incremento en el tamaño de los formatos.- Debido al desarrollo tecnológico en la etapa de prensado, con el cual se han podido fabricar prensas hidráulicas de mayor capacidad, el tamaño de los formatos en los recubrimientos ha ido creciendo paulatinamente al pasar de los típicos formatos de 11x11 cm y 15x15 cm a formatos de 30x30 cm, 40x40 cm, 50x50 cm y de mayores dimensiones.

Desarrollo de técnicas de decorado y esmaltado.- El gres porcelánico es el recubrimiento cerámico con mejores características técnicas, sin embargo, en sus principios no podía competir estéticamente con los recubrimientos tradicionales de piso y muro. Por tal motivo, en el transcurso de la década de los noventa se desarrollaron diversas técnicas de decoración y esmaltado del producto, las cuales, serán tratadas con mayor detalle en el capítulo 2 de este trabajo. Actualmente, el gres porcelánico compete

estéticamente no solo con los recubrimientos cerámicos tradicionales, también lo hace, con los productos naturales como son los mármoles y los granitos.

El gres porcelánico inicialmente fue concebido como un producto para uso industrial, pero gracias a sus elevadas características técnicas y a su constante evolución estética, ha encontrado nuevos campos de utilización en la construcción residencial y comercial, de forma tal que, es posible encontrarlo en residencias, centros comerciales, bancos, aeropuertos, hospitales, plazas publicas, etc⁶.

La producción mundial del gres porcelánico se ha incrementado de manera importante en el transcurso de la década de los noventa como se puede visualizar en la figura 1. Este incremento ha sido impulsado, en gran medida, por el crecimiento en los volúmenes de producción de gres porcelánico de la industria italiana de recubrimientos, líder indiscutible en este producto, lo cual, se puede observar en la figura 2.

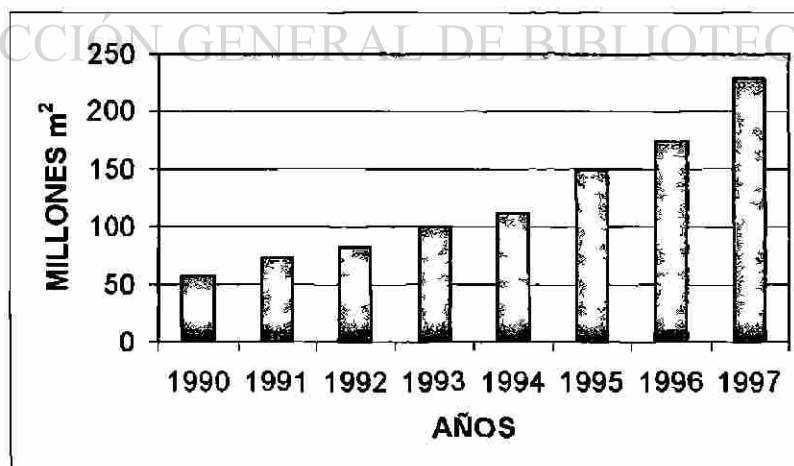


Figura 1. Evolución de la producción mundial de gres porcelánico⁷.

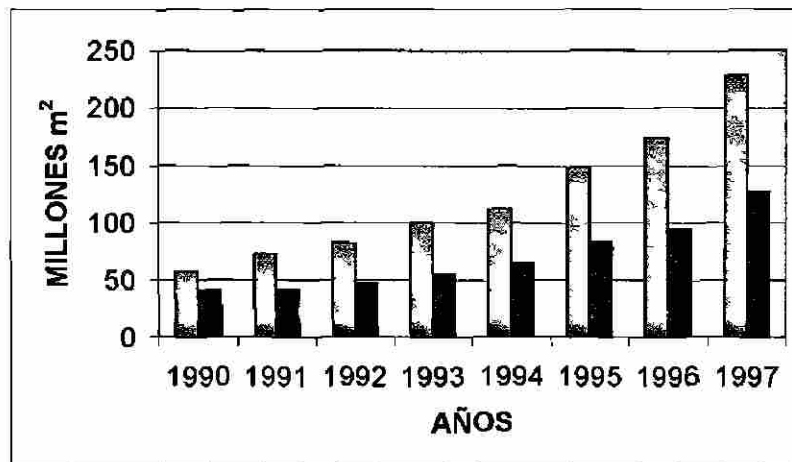


Figura 2. Evolución de la producción mundial y en Italia de gres porcelánico⁷.

Durante 1998, la producción de gres porcelánico en Italia creció en un 39 % con respecto al año anterior y dio como resultado que un 30 % de la producción total de recubrimientos cerámicos en ese país sean de este material⁸. Las tendencias de producción y venta de gres porcelánico en Italia desde 1980 hasta 1998 pueden ser apreciadas en la tabla 4.

La producción italiana de gres porcelánico se ha concentrado en la fabricación de formatos cuadrados de tamaño medio, en particular, de 30x30 cm y de 33x33 cm (ver tabla 5). Solamente una pequeña porción de la producción es dedicada a fabricación de formatos rectangulares, sin embargo, a últimas fechas se ha visto una tendencia del mercado por usar este tipo de formatos (ver tabla 6).

Existen aproximadamente cien compañías que fabrican gres porcelánico fuera de Italia, de las cuales, la mayor parte de ellas se encuentran localizadas en China y Taiwan⁶. A pesar de que el mercado norteamericano de gres porcelánico esta creciendo a

tasas muy importantes, solamente existen seis compañías que lo producen en el continente americano (ver tabla 7) y ninguna de ellas se encuentra en México.

Tabla 4. Producción y venta de gres porcelánico en Italia⁸.

AÑO	VENTAS TOTALES EN MILLONES DE m ²	PRODUCCION EN MILLONES DE m ²	% DE LA PRODUCCION TOTAL DE RECUBRIMIENTOS
1980	4.2	4.1	1.3
1982	4.7	5.5	1.5
1984	8.8	8.9	2.7
1985	9.7	10.5	3.1
1986	12.6	13.3	3.9
1987	17.0	18.1	4.8
1988	22.1	23.7	5.8
1989	31.3	33.0	7.5
1990	35.6	40.7	8.4
1991	42.3	42.3	9.8
1992	46.8	47.0	10.8
1993	52.4	55.6	12.1
1994	60.6	64.4	12.6
1995	75.8	82.7	14.7
1996	87.7	95.1	17.1
1997	119.5	127.3	22.2
1998	163.8	176.8	30.0

En 1997 la producción de gres porcelánico esmaltado fue de 24.7 millones de m² (19.4 % del total de gres porcelánico producido).

En 1998 la producción de gres porcelánico esmaltado fue de 70.3 millones de m² (39.8 % del total de gres porcelánico producido).

Tabla 5. Distribución por tamaño en formato cuadrado de la producción de gres porcelánico⁸.

FORMATO	10x10	15x15	20x20	25x25	30x30 33x33	40x40 50x50	60x60 90x90	TOTAL
G.P. NO ESMALTADO 1997 (%)	0.19	2.34	11.41	1.64	65.16	9.15	0.00	89.89
G.P. NO ESMALTADO 1998 (%)	0.08	1.05	11.49	0.06	64.93	11.73	1.23	90.57
G.P. ESMALTADO 1997 (%)	0.00	6.00	2.81	0.14	80.76	7.48	0.00	97.19
G.P. ESMALTADO 1998 (%)	0.03	3.94	7.00	0.48	69.81	11.79	0.06	93.11

Nota: Medidas de los formatos en cm.

Tabla 6. Distribución por tamaño en formato rectangular de la producción de gres porcelánico⁸.

FORMATO	10x20	12x24 13x26	15x20 15x22	20x25 20x30	25x30 25x33	20x40 30x50	60x90	OTROS	TOTAL
G.P. NO ESMALTADO 1997 (%)	3.00	1.54	0.35	0.10	0.04	2.92	0.00	2.16	10.11
G.P. NO ESMALTADO 1998 (%)	3.12	0.81	1.33	0.05	0.05	1.49	0.18	2.40	9.43
G.P. ESMALTADO 1997 (%)	0.00	0.79	0.88	0.00	0.04	0.68	0.00	0.42	2.81
G.P. ESMALTADO 1998 (%)	0.54	1.46	1.07	0.14	0.00	2.84	0.00	0.84	6.89

Nota: Medidas de los formatos en cm.

Tabla 7. Compañías que fabrican gres porcelánico en el continente americano⁸.

PAIS	COMPANÍA
ARGENTINA	ILVA ZANON
BRASIL	ELIANE
VENEZUELA	BALGRES
ESTADOS UNIDOS	CROSSVILLE SUMMITVILLE

Por todo lo mencionado anteriormente, el panorama para la industria cerámica de recubrimientos en México luce atractivo en cuanto a la posibilidad de atacar el mercado norteamericano de gres porcelánico.

1.2.4 Trabajos previos.

Se ha trabajado considerablemente en fechas recientes en el desarrollo de formulaciones de gres porcelánico que cumplan con las exigentes normas europeas y además presenten un desempeño adecuado en los procesos industriales. Lo anterior se debe a una creciente demanda en los mercados internacionales por este tipo de recubrimiento cerámico.

Los soportes de gres porcelánico usualmente contienen caolin o arcillas caoliniticas, cuarzo y agentes fundentes, tales como feldspatos o talcos, que permiten la sinterización en fase líquida. Algunas formulaciones industriales que contienen estas materias primas han demostrado tener mejores valores de resistencia a la abrasión y propiedades mecánicas superiores⁹. En el diagrama ternario de estos materiales que es mostrado en la figura 3, se pueden localizar los diferentes tipos de materiales cerámicos que se producen industrialmente.

En la etapa de diseño del soporte cerámico se recomienda el utilizar materias primas con contenidos bajos de óxidos colorantes, tales como el Fe_2O_3 y el TiO_2 , con la finalidad de evitar la coloración no deseada del soporte¹¹.

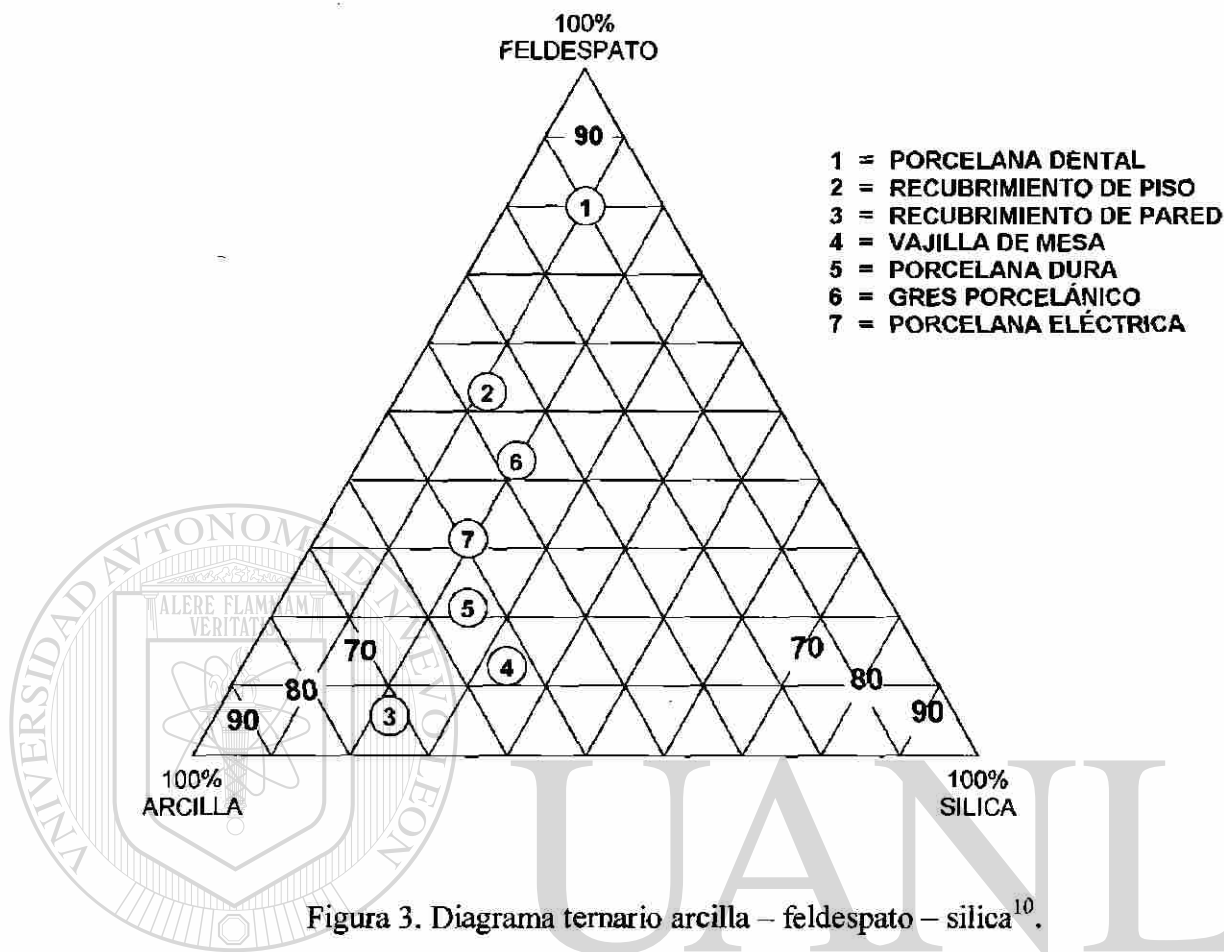


Figura 3. Diagrama ternario arcilla – feldespato – silica¹⁰.

Además del tipo de materias primas utilizadas en la formulación del soporte del gres porcelánico, es importante poner especial atención a los parámetros tecnológicos del proceso. Brusa¹¹ define tres áreas críticas:

Molienda.- Para impulsar las dinámicas de sinterización en la etapa de cocción, el residuo de la barbotina después de la molienda debe ser inferior al 1% en malla 230; tales valores contribuyen a elevar el área superficial de las partículas que componen el soporte y por lo tanto, se incrementa su reactividad en cocción.

Prensado.- El objetivo que se persigue en esta fase del proceso es alcanzar la máxima densidad aparente en crudo (compactación) del soporte y que esta sea

compatible con la desgasificación de la pieza en la etapa de cocción. Con lo anterior, se obtienen productos con valores más bajos de absorción de agua y de mayor estabilidad dimensional en cocción¹².

Cocción.- Constituye la fase integrante de las dos etapas anteriores. La curva de cocción (temperatura – tiempo) debe permitir la consecución de los objetivos trazados de absorción y contracción.

Escardino¹² recomienda el uso de los diagramas de gresificación, los cuales representan gráficamente la variación del % de absorción de agua y del % de contracción de un soporte cerámico con respecto a la temperatura, para analizar el comportamiento en cocción de los recubrimientos cerámicos. En la figura 4 podemos visualizar un ejemplo de lo anterior.

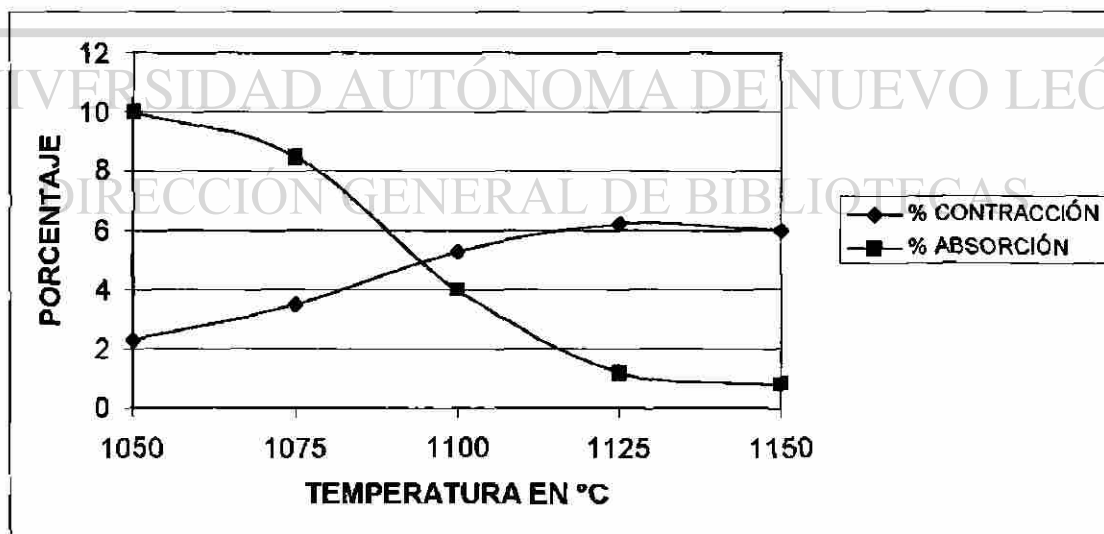
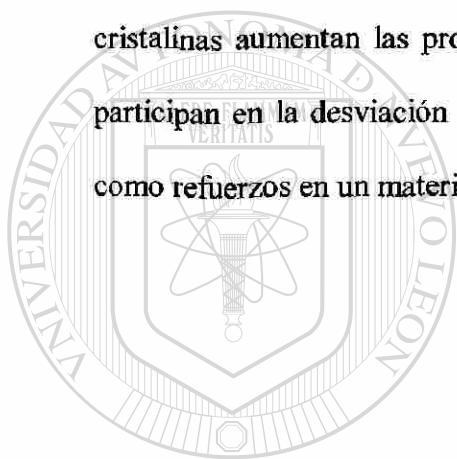


Figura 4. Ejemplo de una diagrama de gresificación de un soporte de gres (grupo BIb).

A lo largo del proceso de cocción del gres porcelánico, algunas de las fases cristalinas iniciales, como la caolinita y los feldespatos, desaparecen dando lugar a la formación de la mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) en el producto final^{9,13,14,15}.

La microestructura del gres porcelánico esta formada por una matriz vítrea (fase amorfa) en la cual se encuentran uniformemente distribuidas las fases de cuarzo y mulita^{9,16,17}. Por medio de microscopia electrónica de barrido se encontró que las fases cristalinas aumentan las propiedades mecánicas del producto terminado debido a que participan en la desviación de grietas, de manera tal que, la sílica y la mulita actúan como refuerzos en un material compuesto de matriz cerámica¹⁷.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



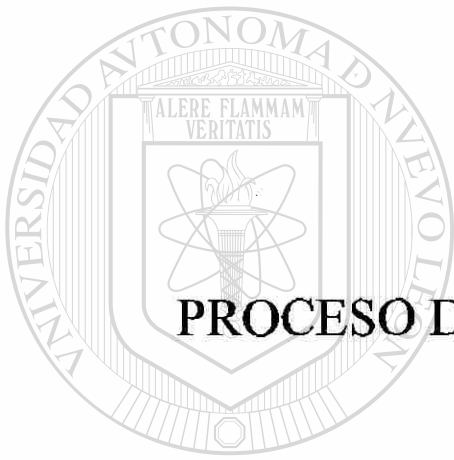
1.3 OBJETIVOS.

- Desarrollar un gres porcelánico que cumpla con los siguientes requerimientos:

- Debe cumplir con los parámetros establecidos en las normas europeas.
- Debe tener un comportamiento tecnológico adecuado en cuanto a sus propiedades reológicas y físicas.
- Debe poseer un desempeño adecuado en cocción.

- Caracterizar el gres porcelánico por medio de difracción de rayos X.
- Determinar el comportamiento térmico del gres porcelánico por medio del análisis térmico diferencial / termogravimétrico, así como, por dilatometría.

- Obtener la microestructura del gres porcelánico por medio de microscopía electrónica de barrido.



CAPÍTULO 2

PROCESO DE FABRICACIÓN DEL GRES

PORCELÁNICO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2. PROCESO DE FABRICACIÓN DEL GRES PORCELÁNICO.

2.1 CICLO DE PRODUCCIÓN.

El gres porcelánico es el resultado de un proceso de producción el cual, en lo general, es muy similar al utilizado en la fabricación de cualquier recubrimiento cerámico. El diagrama de flujo del ciclo de producción es reportado en la figura 5. En los siguientes temas, comenzando con las materias primas, se explicará cada etapa del ciclo de producción y se pondrá especial énfasis en aquellos aspectos que hacen del gres porcelánico el recubrimiento cerámico con mejores características técnicas.

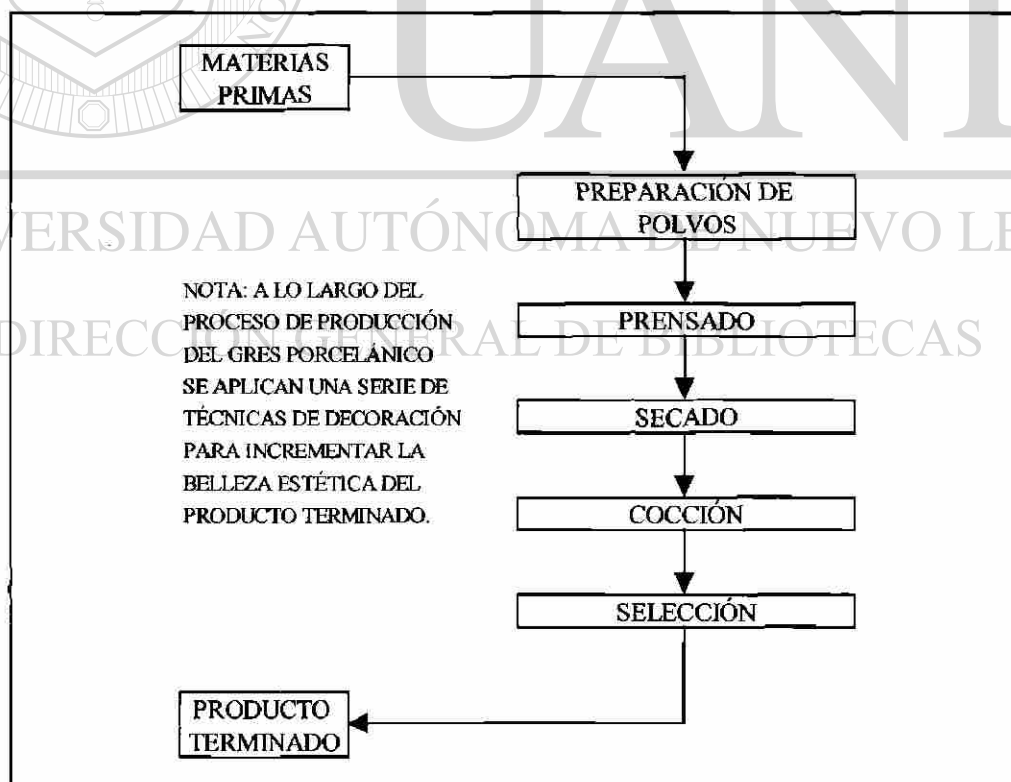


Figura 5. Ciclo de producción del gres porcelánico.

2.2 MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas utilizadas en la producción del gres porcelánico pueden ser clasificadas de la siguiente manera:

Caolines o arcillas caoliniticas.- La función principal de este grupo es proporcionar a la formulación la plasticidad necesaria para obtener, por medio de la operación de prensado, recubrimientos en crudo con características mecánicas adecuadas para facilitar la manipulación y transporte del producto sin cocer. Usualmente es utilizada una mezcla de caolines o arcillas en la fabricación del gres porcelánico.

Materiales con contenido de cuarzo.- La función del cuarzo es formar el “esqueleto” del soporte cerámico, una función no plástica y estructural necesaria para controlar los cambios en las dimensiones del producto durante las etapas de secado y cocido.

Feldespatos o talcos.- La función de este grupo es actuar como fundente con la finalidad de producir abundante fase líquida con características de flujo adecuado durante la etapa de cocción. La presencia de la fase líquida es indispensable para obtener las excelentes características técnicas del gres porcelánico.

En la figura 6 se muestra como se almacenan las materias primas utilizadas en el proceso y como éstas son manipuladas por medio de palas mecánicas, con la finalidad de transportarlas a las básculas pesadoras.

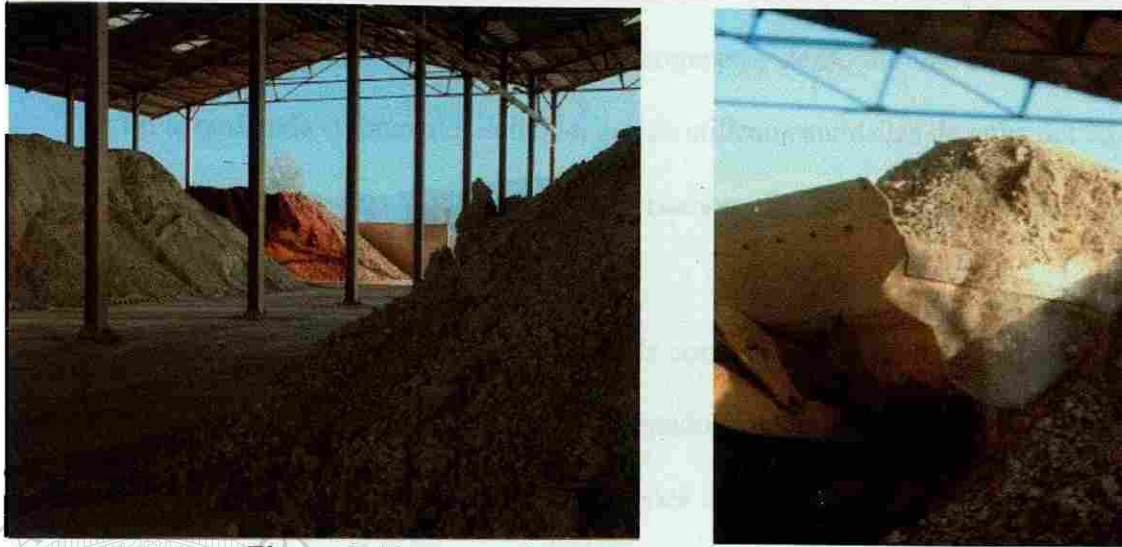


Figura 6. Almacenamiento de las materias primas.

2.3 PREPARACIÓN DEL POLVO.

La preparación de los polvos consiste en una serie de operaciones dirigidas a la obtención de un material de composición homogénea y distribución de tamaño de partícula adecuada.

Existen dos clases de tecnologías que pueden ser usadas en esta etapa del proceso de producción del recubrimiento:

Molienda en seco y humectación.

Molienda en húmedo y atomizado.

A pesar de que la opción de molienda en húmedo y atomizado es la menos conveniente desde un punto de vista energético, y por tanto la más costosa, es la que se utiliza en la fabricación del gres porcelánico por los siguientes motivos:

* La molienda en húmedo nos permite alcanzar tamaños de partícula más finos con lo cual se puede obtener un recubrimiento homogéneo y denso durante la cocción.

* En la molienda en húmedo, debido a que se utilizan cantidades de agua del 35 – 40 %, se puede lograr una óptima homogeneización de las materias primas que conforman el polvo.

* El Atomizado produce polvos granulares con morfologías y distribuciones de tamaño de partícula apropiadas para el correcto llenado de los moldes en las prensas con lo cual es posible conseguir buenas compactaciones en el recubrimiento, y por tanto, favorecer la sinterización en la etapa de cocción.

En el proceso de molienda en húmedo, se utilizan los llamados molinos de bolas (ver figura 7) en donde el elemento molturante consiste en esferas cerámicas o bolas de cuarzo. A la suspensión obtenida de la molienda en húmedo se le conoce como barbotina y contiene entre el 35 y el 40 % de agua. La barbotina es inyectada a alta presión (25 –

30 atmósferas) por medio de bombas hidráulicas a una serie de aspersores localizados en la parte superior de un equipo conocido como atomizador o secador por aspersion (ver figura 8) en donde entra en contacto con aire caliente a temperaturas del orden de los 500 – 600 °C. El agua contenida en la barbotina es evaporada y se obtienen polvos granulares con distribución de tamaño de partícula y humedad apropiados para la etapa de prensado. El polvo atomizado es enviado a silos de almacenamiento (ver figura 9) por medio de bandas transportadoras.



Figura 7. Molinos de bolas.



Figura 8. Secador por aspersión.



Figura 9. Silos de almacenamiento.



GUANAJUATO

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

2.4 PRENSADO.

En la etapa de prensado, el polvo atomizado proveniente de los silos de almacenamiento y con humedad del 4 – 7 % es comprimido entre dos superficies a presiones entre 350 – 500 kg/cm². Tales presiones, causan reacomodo y deformación parcial en el polvo, lo que permite un alto grado de compactación en la pieza prensada. En la fabricación del gres porcelánico se utilizan prensas hidráulicas por su alto grado de control sobre los parámetros de trabajo (ver figura 10).

Cabe señalar, que la etapa de prensado tiene una marcada influencia sobre las características mecánicas y microestructurales del producto terminado.



Figura 10. Prensa hidráulica.

2.5 SECADO.

El proceso de secado, tiene la función de eliminar el agua de la pieza prensada y que fue necesaria al momento de su moldeo. En general, las condiciones bajo las cuales el agua es removida del recubrimiento son relativamente críticas para asegurar la integridad del producto, y por tanto, deben de ser bien controladas para prevenir deformaciones o fracturas.

Los secadores verticales son los mas usados en la fabricación del gres porcelánico (ver figura 11) e impulsan dos procesos:

- * El calentamiento del material que promueve la difusión del agua del interior del recubrimiento a la superficie.
- * La evaporación y transporte de agua de la superficie del recubrimiento.

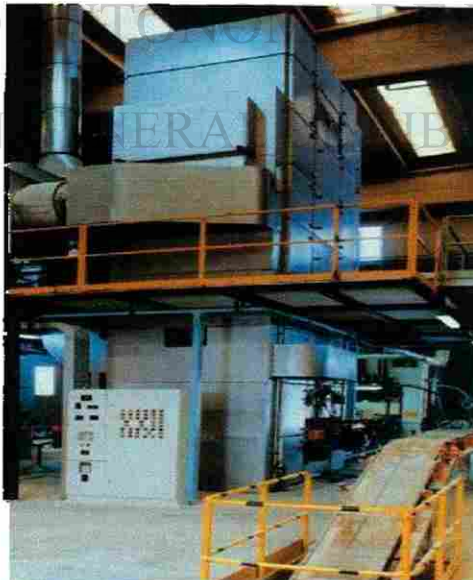


Figura 11. Secador vertical.

2.6 COCCIÓN.

Después de la etapa de cocción, todos los materiales cerámicos adquieren características mecánicas que son adecuadas para los usos contemplados del producto. En los recubrimientos de gres porcelánico, la operación de cocido es llevada a cabo en hornos rápidos y continuos, en los cuales, los recubrimientos son transportados a través del horno por medio de rodillos cerámicos (ver figura 12).



Figura 12. Horno de rodillos utilizado en la cocción del gres porcelánico.

En esta etapa, los recubrimientos son en primer término precalentados y después llevados hasta la temperatura de cocción, que en el caso del gres porcelánico fluctúa alrededor de los 1200 °C. La anterior temperatura es la mas alta utilizada en la fabricación de cualquier tipo de recubrimiento de piso o pared. Después de mantener al recubrimiento por un cierto periodo de tiempo a la temperatura de cocción, comienza un proceso de enfriamiento rápido del material hasta alcanzar temperaturas del orden de los 600 °C, en donde, posteriormente, inicia un enfriamiento lento del producto con la finalidad de pasar la transformación alotrópica de la silica, la cual tiene lugar a los 573 °C, y así evitar fracturas en el material conocidas como rajado fino. A partir de los 550 °C, comienza un enfriamiento gradual del material que permite manejarlo de forma segura cuando éste sale del horno. Un ejemplo de una curva de cocción industrial puede ser visualizado en la figura 13.

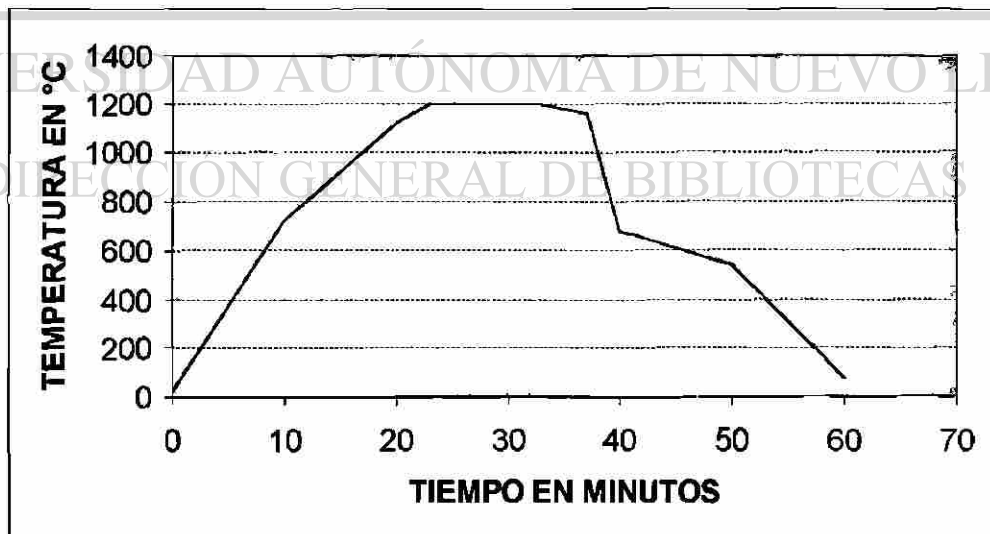


Figura 13. Curva de cocción industrial para la fabricación de gres porcelánico no esmaltado

Durante la cocción, una serie de reacciones y transformaciones toman lugar en las materias primas y, en general, las características del producto final dependen no solamente de las reacciones que ocurren, sino también en la forma en que se llevan a cabo. Sin entrar a discusiones debido a que este punto se tratará en capítulos posteriores de este trabajo, se puede decir que, el tipo de materias primas utilizadas y las altas temperaturas alcanzadas conducen a la formación de abundante fase líquida que rodea a las partículas no fundidas y que se encuentran tenazmente unidas y permiten la formación, después del enfriamiento, de una estructura vítrea que es extremadamente densa y resistente. Estas reacciones y transformaciones son siempre acompañadas por un reacomodo de las partículas del soporte, lo cual conduce a un sensible encogimiento del recubrimiento. Tal encogimiento representa un riesgo, en donde, si las condiciones de operación no son adecuadamente controladas, aparecerán variaciones dimensionales en el recubrimiento con respecto a su medida nominal, así como, defectos de ortogonalidad y planaridad. En la actualidad, el grado de equipamiento de los hornos en las áreas de control y combustión es muy elevado y por tanto, el control de los defectos mencionados anteriormente es mayor.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.7 SELECCIÓN.

Los tres objetivos principales de la operación de selección, que es la etapa de fabricación con la cual se completa el ciclo de producción para el gres porcelánico, son los siguientes:

- * Eliminación de piezas defectuosas.
- * Separación por calidades.
- * Formación de lotes de recubrimientos homogéneos en dimensiones y tonos.

Todas esas operaciones son realizadas en máquinas clasificadoras altamente automatizadas (ver figura 14), sin embargo, las acciones, las intervenciones y el control de los operadores son de fundamental importancia. En particular, las características dimensionales son controladas en estas máquinas utilizando sistemas electrónicos sofisticados que permiten una rápida y confiable selección.

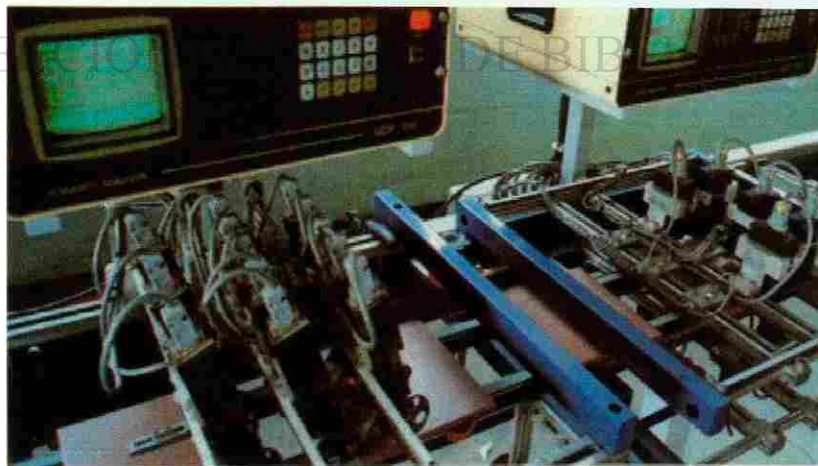


Figura 14. Máquina clasificadora.

Con la finalidad de verificar que el producto cumple con los estándares internacionales, así como, con los estándares internos de calidad, el material es sujeto a muestreos periódicos y pruebas.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.8 TÉCNICAS DE DECORACIÓN Y ESMALTADO DEL GRES PORCELÁNICO.

Técnicamente, como ya se ha comentado en el capítulo uno, el gres porcelánico es el recubrimiento con mejores características, sin embargo, si solamente se toman en cuenta las etapas de producción anteriores se obtiene un producto estéticamente pobre. Por tal motivo, se han desarrollado una serie de técnicas para incrementar la belleza estética del material¹⁸.

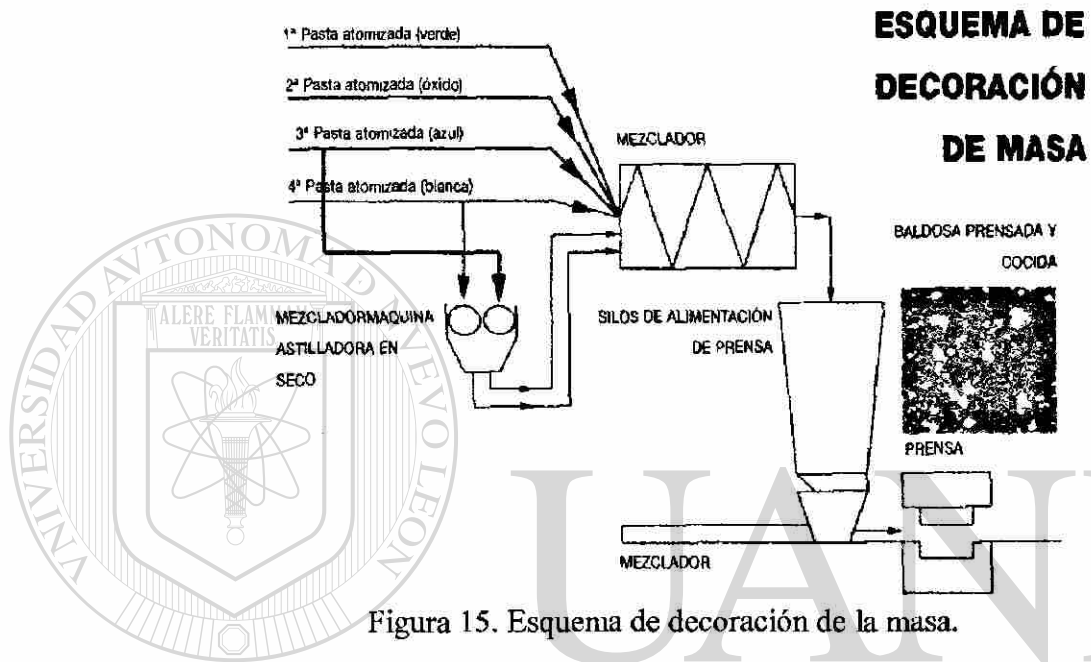
2.8.1 Decoración:

Decoración de la masa (ver figura 15).- Se basa en la mezcla de polvos atomizados de dos o más colores, en donde se añaden gránulos o astillas de grandes dimensiones (1 a 5 mm.) en cantidades que varían entre el 5 y 10 %. Todos los materiales se dosifican por medio de bandas transportadoras a un mezclador mecánico

que confiere homogeneidad a la masa, la cual, es prensada con la técnica de monocarga del molde. Después de la cocción, se le brinda al producto un tratamiento mecánico de pulido superficial, en donde, además de transformar la superficie de mate a brillante, se realza la policromía de la masa.

Decoración penetrante (ver figura 16).- Se basa en la decoración del soporte en crudo por medio de sales solubles cromóforas, las cuales, una vez depositadas en la superficie de la pieza y por efecto de la porosidad penetran en el interior del soporte coloreándolo de manera uniforme o esfumado. Los efectos de decoración se obtienen con sistemas de aplicación tradicionales, tales como, cabinas de disco, máquinas

serigráficas rotativas, etc. Las sales solubles cromóforas comúnmente usadas son de Fe, Cr, Co, V, Mn, Ni, etc. y son preparadas en forma de pasta serigráfica o solución fluida. El contenido estético de los recubrimientos obtenidos por medio de esta técnica queda resaltado con el pulido superficial.



Decoración de la masa en superficie (ver figura 17).- Se basa en la sobreposición en el molde de la prensa de dos capas de masa con las siguientes características:

* Primera capa: Constituida por una mezcla de polvos atomizados coloreados que representa aproximadamente el 75 % del espesor de la pieza y cuya granulometría es controlada. Esta capa representa la estructura del recubrimiento.

* Segunda capa: Constituida de polvos atomizados pulverizados en seco de los mismos colores utilizados en la primera capa base. El espesor de esta capa es regulable a voluntad y su granulometría, cualquiera que sea, no pone en peligro las características estructurales del producto.

Durante la carga de la segunda capa de masa al molde de la prensa, se pueden obtener efectos de decoración depositando la capa a través de una pantalla que representa el negativo del diseño gráfico deseado. Después de depositar las dos capas de masa en el molde son prensadas a presiones entre los 350 – 500 kg/cm². Con esta técnica

se obtienen una amplia gama de diseños de gres porcelánico, sin embargo, se disminuye sensiblemente la productividad de la prensa a 4 o 5 ciclos/minuto. El producto se puede someter, si es requerido, a un tratamiento de pulido superficial.

Decoración con serigrafía superficial (ver figura 18).- Se basa en la aplicación de una pasta serigráfica sobre la superficie del soporte en crudo. Esta técnica ofrece la ventaja de años de experiencia obtenidos en la decoración de los recubrimientos tradicionales, así como, una elevada productividad en la línea de producción.

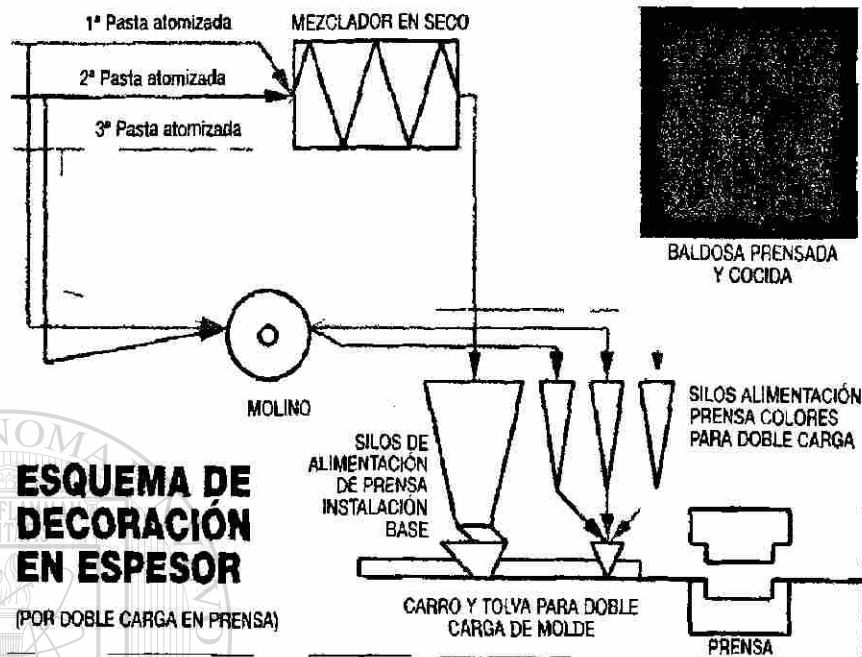


Figura 17. Esquema de decoración de la masa en superficie.

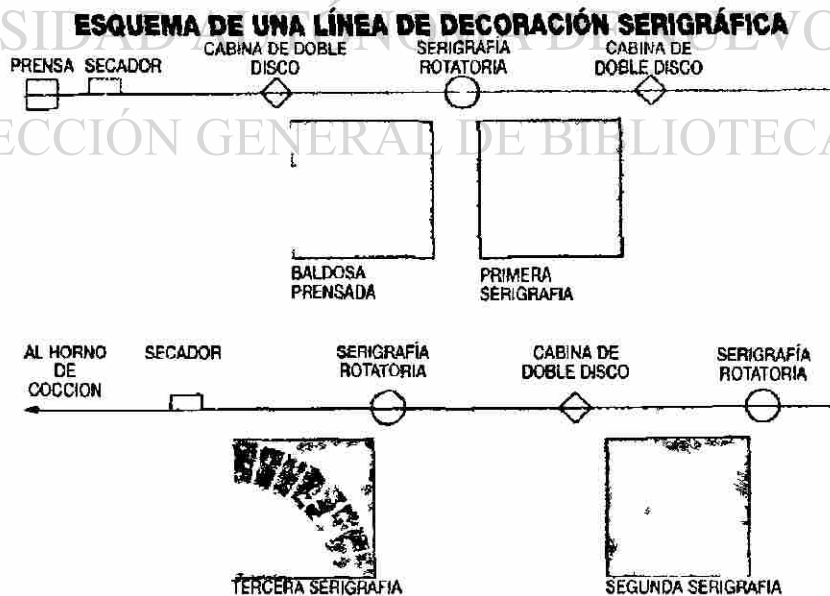


Figura 18. Esquema de decoración con serigrafía superficial.

Decoración mediante calcomanía (ver figura 19).- Esta innovadora técnica confiere al gres porcelánico características estéticas únicas en su genero como policromía, profundidad, transparencia, etc. La calcomanía es una hoja de unos 6 mm de grosor formulada a base de vidrio y pasta policroma de decoración definida, la cual, es soportada por una estructura orgánica. Estas hojas se producen en cualquier formato que se solicite y se aplican mediante una prensa, la cual está dotada de un sistema de posicionamiento de la hoja en el alvéolo del molde sobre la masa ya cargada. Una vez cargada la calcomanía, se procede al prensado y a la cocción del recubrimiento. El recubrimiento puede ser sometido a un tratamiento de pulido superficial. Las desventajas de esta técnica son la disminución de la productividad en la prensa en un 40 % y los altos costos por metro cuadrado de la calcomanía.

ESQUEMA DE DECORACIÓN MEDIANTE CALCOMANÍA POR PRENSA (DECALGRES).

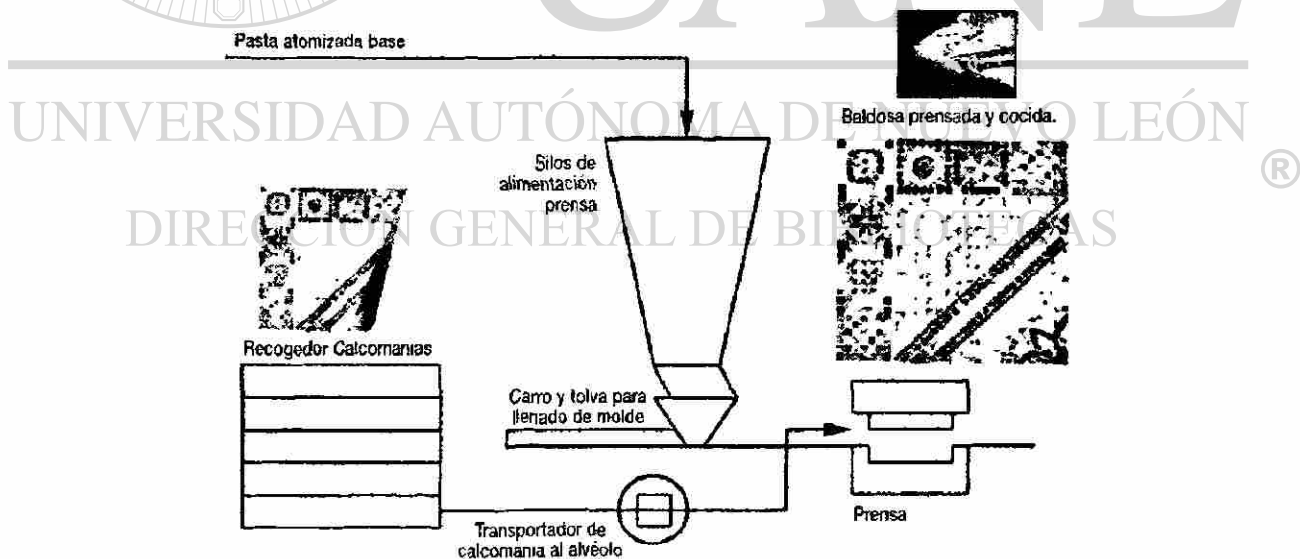


Figura 19. Esquema de decoración mediante calcomanía.

2.8.2 Esmaltado:

Esmaltado y decoración tradicional (ver figura 20).- Esta es la técnica tradicional de producción de recubrimientos de muro y piso. Para algunos observadores, esmaltar el gres porcelánico significa reducir las características técnicas del producto en busca de mejorar el acabado estético del mismo.

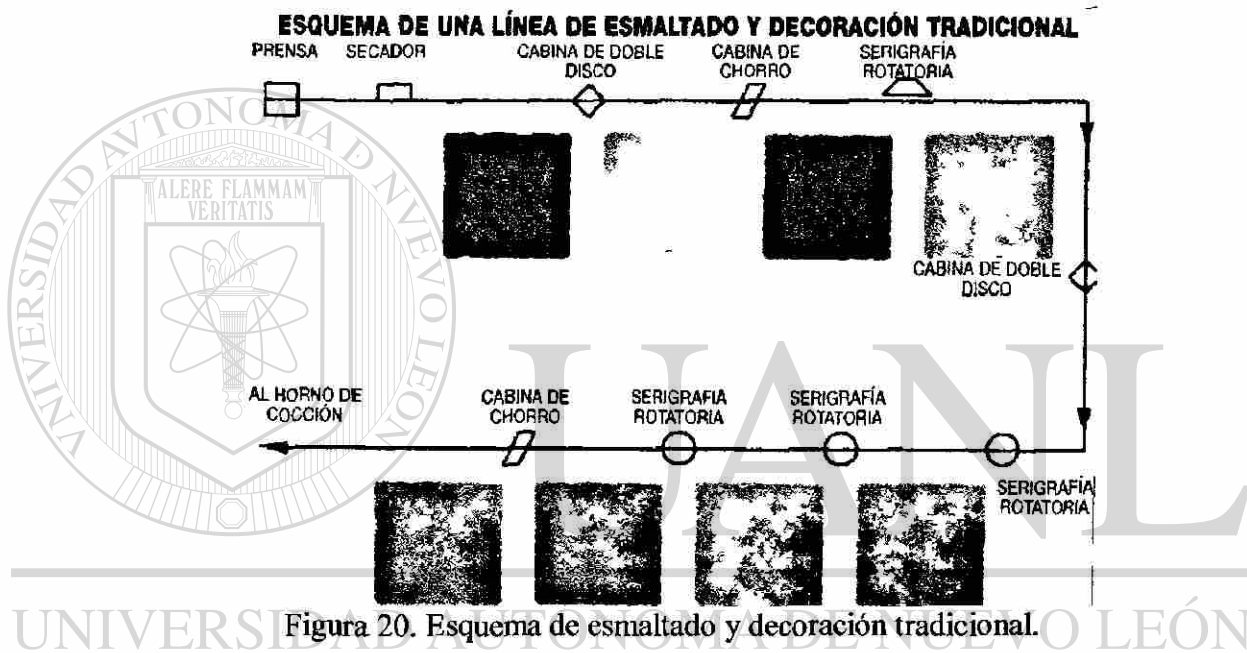


Figura 20. Esquema de esmaltado y decoración tradicional.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Esmaltado en seco por prensa (ver figura 21).- Se basa en depositar una capa granular de esmalte seco sobre la masa de gres porcelánico colocada en el alvéolo del molde, para después prensar ambas capas. El sistema mecánico utilizado para la aplicación del esmalte se le conoce como “spot – feeder” y permite infinitas posibilidades cromáticas fácilmente programables mediante un ordenador. El proceso de aplicación de los esmaltes es sumamente preciso y, en tal virtud, permite controlar

constantemente la cantidad de esmaltes utilizados sin que se produzca desperdicio alguno.

ESQUEMA DE ESMALTADO EN SECO POR PRENSA

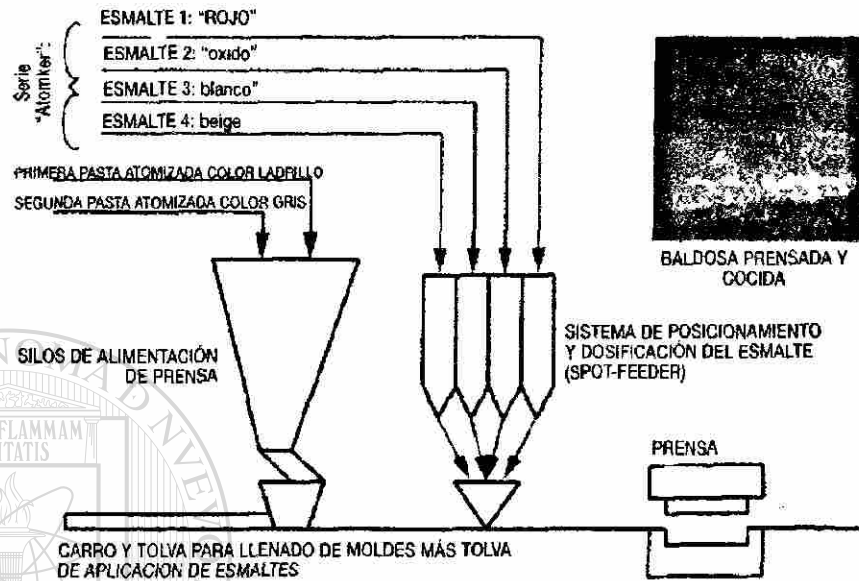
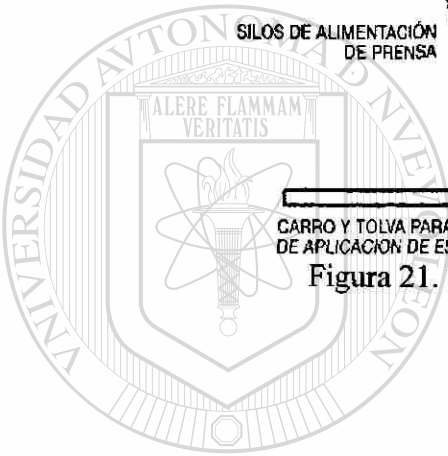


Figura 21. Esquema de esmaltado en seco por prensa.

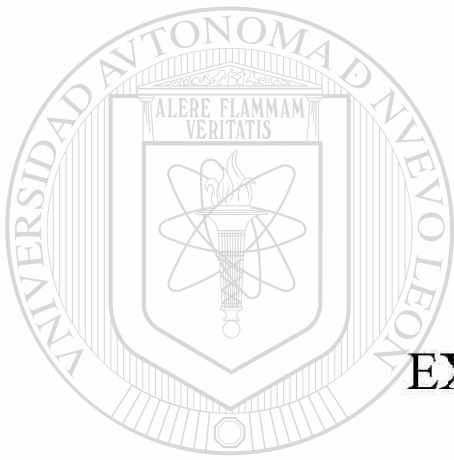


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPÍTULO 3

EXPERIMENTACIÓN

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3. EXPERIMENTACIÓN.

En este capítulo se explicarán cada una de las etapas experimentales que fueron llevadas a cabo bajo la premisa de desarrollar y caracterizar un gres porcelánico. Cabe recalcar que en el mismo orden en que las etapas experimentales son presentadas, fueron desarrolladas a nivel práctico.

3.1 SELECCIÓN Y ESTUDIO DE MATERIAS PRIMAS.

3.1.1 Selección.

Se seleccionaron un total de 8 materias primas que son manejadas en las diferentes plantas del grupo LAMOSA y que se encuentran dentro de los grupos descritos en la sección 2.2 del capítulo anterior. Es importante señalar que los

proveedores que surten dichas materias primas cuentan con un buen historial de servicio y que los yacimientos de donde se extraen los materiales poseen reservas amplias para garantizar el suministro por un largo periodo de tiempo. En la tabla 8 se muestran las materias primas utilizadas en este trabajo.

Las materias primas fueron procesadas en molinos de alúmina con capacidad de 10 kg, teniendo como elemento molturante bolas de alúmina, hasta alcanzar residuos en malla 230 (63 μm) inferiores al 1%.

Tabla 8. Materias primas utilizadas en las formulaciones de gres porcelánico.

MATERIA PRIMA	LUGAR DE ORIGEN
CAOLÍN 1	ESTADOS UNIDOS
CAOLÍN 2	ZACATECAS, MÉXICO
CAOLÍN 3	HIDALGO, MÉXICO
CAOLÍN 4	SAN LUIS POTOSÍ, MÉXICO
ARCILLA 1	ESTADOS UNIDOS
ARCILLA 2	ESTADOS UNIDOS
ARCILLA 3	SAN LUIS POTOSÍ, MÉXICO
FELDESPATO 1	PUEBLA, MÉXICO

3.1.2 Análisis químico.

El análisis químico de las materias primas fue obtenido por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X. Para tal efecto, se utilizó un espectrómetro secuencial de

rayos X marca Philips, modelo X' unique II, el cual posee un tubo de rayos X al que se le puede aplicar un voltaje máximo de 100 kV y una corriente máxima de 75 mA.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.1.3 Análisis mineralógico.

Por medio de la técnica de difracción de rayos X se obtuvo el análisis mineralógico de las materias primas. El equipo utilizado para tal propósito fue un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D-5000, el cual posee un ánodo de cobre metálico ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y un cátodo de tungsteno. El voltaje y amperaje utilizado en el desarrollo de las difracciones fue de 35 kV y 25 mA respectivamente, así mismo,

se utilizó un filtro de níquel para eliminar las radiaciones $k\beta$. Se utilizaron los siguientes parámetros en el programa:

Modo de paso: step scan

Tiempo de paso: 1.0 s

Tamaño de paso: 0.050 °

Posición inicial ángulo 2θ : 5.000 °

Posición final ángulo 2θ : 90.000 °

3.1.4 Distribución de tamaño de partícula.

Por conducto de un analizador de tamaño de partícula Sedigraph 5100 se obtuvieron las distribuciones de tamaño de partícula de caolines y arcillas. El análisis consiste en colocar 10 g de la muestra seca en 100 ml de agua y posteriormente someter la suspensión a un proceso de agitación mecánica y ultrasonido durante 5 minutos; después de lo anterior, se envía la suspensión al analizador Sedigraph 5100. Es necesario alimentar al equipo la densidad de la muestra de interés, que en nuestro caso, fue determinada por picnometría.

3.1.5 Área superficial.

El área superficial específica de caolines y arcillas fue determinada por el método BET en un equipo Gemini 2375 de acuerdo al siguiente procedimiento:

*Se pesa aproximadamente 1 g del polvo a analizar.

*Se efectúa una desgasificación de la muestra a 200 °C durante 2 horas.

*Se coloca la muestra en el equipo y se realiza la determinación usando nitrógeno líquido.

3.2 DESARROLLO DE FORMULACIONES.

En base a la información obtenida de las materias primas se desarrollaron 12 formulaciones de gres porcelánico, los cuales pueden ser visualizadas en la tabla 9.

Tabla 9. Formulaciones de gres porcelánico.

MATERIA PRIMA	GP-1	GP-2	GP-3	GP-4	GP-5	GP-6	GP-7	GP-8	GP-9	GP-10	GP-11	GP-12
CAOLÍN 1	10	0	0	0	10	0	0	0	10	0	0	0
CAOLÍN 2	0	0	0	10	0	0	0	10	0	0	0	10
CAOLÍN 3	0	10	0	0	0	10	0	0	0	10	0	0
CAOLÍN 4	0	0	10	0	0	0	10	0	0	0	10	0
ARCILLA 1	0	0	0	0	45	45	45	45	0	0	0	0
ARCILLA 2	0	0	0	0	0	0	0	0	45	45	45	45
ARCILLA 3	45	45	45	45	0	0	0	0	0	0	0	0
FELDESPATO 1	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Como se puede apreciar, la cantidad de feldespato presente en las 12 formulaciones es elevada y se mantiene constante en todas ellas debido a la necesidad de formar abundante fase líquida durante la cocción que permita catalizar el proceso de sinterización y así obtener las características técnicas deseadas en el producto final.

3.3 SÍNTESIS DEL GRES PORCELÁNICO.

El método de síntesis de las formulaciones de gres porcelánico propuestas en el punto anterior tiene una similitud elevada con el proceso de fabricación industrial ilustrado en la sección 2.1 del capítulo anterior. Esto nos asegura que los resultados obtenidos en el presente trabajo, en donde se utilizan equipos de laboratorio, no tendrán una desviación importante con respecto a los que se obtengan en las pruebas de escala industrial. A continuación se describe el método de síntesis del gres porcelánico:

***Molienda vía húmeda.**- Se pesan 5 kg de cada formulación de gres porcelánico. Se añade el material a un molino de tambor, con recubrimiento y bolas de alúmina, con capacidad de 10 kg. Se agregan 2300 ml de agua, de manera tal que, se alcance una concentración de sólidos aproximada del 70 %. Se añade 0.3 % de tripolifosfato de sodio como defloculante con la finalidad de evitar la gelación de la barbotina. Se deberá moler la barbotina hasta que alcance un residuo en malla 230 (63 μm) inferior al 1 %.

Descargar la barbotina.

***Secado de la barbotina.**- Una vez que la barbotina ha sido descargada del molino, se coloca en un secador de laboratorio marca Nannetti por espacio de 24 horas a una temperatura de 100 °C. Se deberá verificar que el % de humedad del material sea inferior al 1 %, en caso contrario, el tiempo de permanencia de la barbotina en el secador deberá ser mayor.

***Molienda vía seca.**- Introducir el material a un molino de tambor, con recubrimiento y bolas de alúmina, con capacidad de 10 kg por espacio de 15 minutos.

Con la operación anterior, se homogeneizará el material y se eliminará la presencia de terrones.

***Humectación.-** Una vez que el material se encuentre homogéneo y libre de terrones, se humecta por medio de un mezclador marca Simpson hasta alcanzar una humedad del 7 %.

***Prensado.-** Cuando el barro se encuentre homogéneo y a la humedad requerida, será sometido a la etapa de prensado utilizando una prensa hidráulica marca Gabrielli, modelo L4, a una presión de 180 bar. Las piezas formadas tienen dimensiones de 100 mm x 200 mm y 8 mm de espesor.

***Secado.-** Se deberán secar las piezas obtenidas en un secador de laboratorio marca Nannetti por espacio de 1 hora a 100 °C. La humedad de las piezas deberá ser inferior al 1 % antes de pasar a la etapa de cocción, en caso contrario, el tiempo de permanencia de las piezas en el secador deberá ser mayor.

***Cocción.** El material es cocido en un horno de rodillos de laboratorio marca Tecnocimica, modelo TSL, a una temperatura de 1200 °C y utilizando un ciclo de 70 minutos. La curva de cocción utilizada en esta etapa puede ser visualizada en la figura 22.

La principal diferencia del método de síntesis descrito con el proceso de fabricación industrial radica en que a nivel laboratorio la barbotina resultante de la molienda vía húmeda tiene que ser secada, molida y humectada antes de la etapa de prensado. A escala industrial, la barbotina es sometida a un proceso de secado por aspersión llevado a cabo en un equipo conocido como atomizador, tal como se ilustra en

la sección 2.3 del capítulo pasado. La representación gráfica del método de síntesis se ilustra en la figura 23.

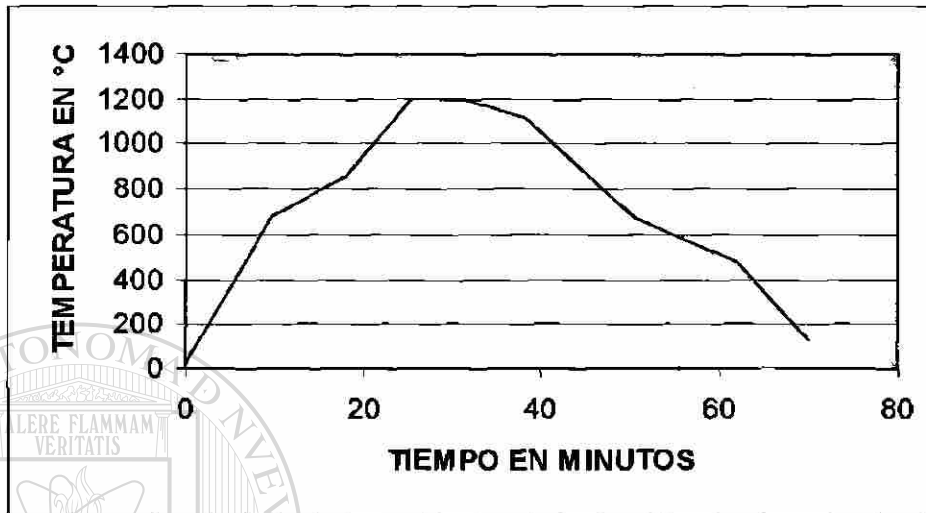


Figura 22. Curva de cocción del gres porcelánico.



Figura 23. Método de síntesis.

3.4 EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO DEL GRES PORCELÁNICO.

Una vez que se sintetizaron las 12 formulaciones de gres porcelánico propuestas, se procedió a evaluar el desempeño de cada una de ellas en las áreas de mayor impacto del proceso de producción.

3.4.1 Evaluación reológica.

En el proceso de molienda vía húmeda es de suma importancia el comportamiento reológico de las formulaciones, así como, el poder obtener barbotinas con concentraciones de sólidos elevadas. Con respecto a lo anterior, es conveniente señalar que para minimizar los tiempos de molienda, la viscosidad de la barbotina deberá ser lo mas baja posible y para ello son utilizados una gama muy diversa de defloculantes, de los cuales, uno de los más típicos es el tripolifosfato de sodio, el cual será utilizado en este trabajo. Así mismo, la concentración de sólidos de la barbotina obtenida deberá ser elevada para maximizar el rendimiento del secador por aspersión o atomizador, y por consecuencia, minimizar el consumo energético en esta etapa del proceso.

Para conocer el comportamiento reológico de las 12 formulaciones de gres porcelánico se obtuvieron las curvas de defloculación o curvas de demanda de cada una de ellas evaluadas a una concentración de sólidos del 70 % y utilizando la siguiente metodología:

***Pesar 500 g de cada formulación de gres porcelánico.**

- *Colocar el material en un vaso de precipitado de 1 l.
- *Agregar 230 ml de agua al vaso de precipitado, de manera tal que, se alcance una concentración de sólidos aproximada al 70 % (densidad de barbotina entre 1.70 – 1.72 g/ml).
- *Someter la barbotina a agitación mecánica por espacio de 5 minutos.
- *Medir la viscosidad de la suspensión utilizando un viscosímetro marca Brookfield, modelo LVF, mediante la aguja # 1.
- *Añadir el defloculante escogido.
- *Someter la barbotina a agitación mecánica por espacio de 5 minutos.
- *Medir la viscosidad de la suspensión.
- *Repetir los tres últimos pasos hasta encontrar el punto de inflexión en el valor de la viscosidad de la barbotina.

3.4.2 Evaluación física.

En el proceso de fabricación industrial, una vez que las piezas son moldeadas en la etapa de prensado, éstas son sometidas a procesos de transporte, decoración y manipulación, de forma tal que, los valores de resistencia mecánica a la flexión en verde y en seco deberán ser elevados para permitir la conservación de la integridad de las piezas sin que éstas presenten fracturas o desportillados. Es importante aclarar que la resistencia mecánica a la flexión en verde es aquella que se mide en la pieza recién prensada, antes de que pase a la etapa de secado, y con un contenido de humedad entre el 4 – 7 %. La resistencia mecánica a la flexión en seco se mide en la pieza cuando ésta sale de la etapa de secado y posee un contenido de humedad inferior al 1 %. Por tal

motivo, los valores de resistencia mecánica a la flexión en verde y en seco fueron medidos a cada una de las 12 formulaciones de gres porcelánico.

Así mismo, en esta sección de evaluación física, se obtuvieron la absorción de agua, la contracción lineal total y la resistencia mecánica a la flexión de las piezas cocidas de cada una de las 12 formulaciones.

La metodología utilizada en la obtención de los parámetros mencionados anteriormente fue la siguiente:

La resistencia mecánica a la flexión fue calculada mediante el uso de un flexómetro marca Gabbrilli, modelo CR-4, de acuerdo a lo establecido en la norma europea EN – 100. La fórmula aplicada se indica a continuación:

$$\delta = \frac{3FL}{2bh^2}$$

en donde:

δ es la resistencia a la flexión en N/mm²

F es la carga de rotura de la pieza en N

L es la distancia entre los rodillos de apoyo en mm

b es el ancho de la pieza en mm

h el espesor de la pieza medido después del ensayo en la sección de rotura en mm

La resistencia mecánica a la flexión en verde, seco y cocido se calculó después de procesar las piezas en las etapas de prensado, secado y cocción, respectivamente. Cabe señalar, que los ensayos se realizaron sobre piezas completas de dimensiones de 100 mm x 200 mm y 8 mm de espesor.

La absorción de agua del material cocido está relacionada con el porcentaje de porosidad abierta presente en las muestras y fue determinada de acuerdo a lo indicado en la norma europea EN – 99. La fórmula aplicada es la siguiente:

$$\%A = \frac{m2 - m1}{m1} \times 100$$

en donde:

%A es el porcentaje de absorción de agua

m1 es el peso de la pieza seca

m2 es el peso de la pieza húmeda

La contracción lineal total es el cambio dimensional de las muestras sometidas a la etapa de cocción, y que por lo tanto, han sufrido procesos de pérdida de agua higroscópica y de constitución, pérdida de material orgánico, cambios alotrópicos, desgasificación de carbonatos, densificación, etc. La longitud de las piezas fue determinada mediante el uso de un vernier digital marca Mitutoyo, modelo CD-24. La fórmula aplicada es la siguiente:

136708

$$\%C = \frac{L1 - L2}{L1} \times 100$$

en donde:

%C es el porcentaje de contracción lineal total

L1 es la longitud inicial de la pieza

L2 es la longitud final de la pieza

3.4.3 Evaluación en cocción.

En la sección 1.2.3 del capítulo 1 se explica que una de las herramientas más importantes para evaluar las formulaciones de cuerpos cerámicos en la etapa de cocción es la construcción de curvas de gresificación, en donde, se puede observar como varía el % de absorción de agua y el % de contracción lineal total con respecto a la temperatura. Con la información anterior se puede obtener que tan amplio y controlable es el rango de operación en cocción del cuerpo cerámico sin que éste presente cambios bruscos en la absorción de agua y en las medidas nominales del producto terminado.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Con el método de síntesis descrito en la sección 3.3 del presente capítulo y evaluando la absorción de agua y la contracción lineal total de las piezas de acuerdo a lo visto en la sección 3.4.2, se construyeron los diagramas de gresificación de las formulaciones de gres porcelánico, utilizando temperaturas de cocción de 1125, 1150, 1175, 1200 y 1225 °C.

3.5 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Después de haber evaluado las 12 formulaciones de gres porcelánico se escogió la que mejor desempeño presentó en cuanto a comportamiento reológico, físico y en cocción. De esta manera, la siguiente etapa del presente trabajo fue caracterizar el gres porcelánico mediante la identificación de sus fases cristalinas por medio de la técnica de difracción de rayos X utilizando el difractómetro marca Siemens descrito en la sección 3.1.3 del presente capítulo. El estudio se realizó a temperaturas de 25, 400, 600, 800, 1000, 1100 y 1200 °C con la finalidad de observar la evolución de las fases cristalinas conforme se desarrolla la sinterización del material.

El estudio de la evolución de las fases cristalinas a medida que se incrementa la temperatura de cocción se llevó a cabo de la siguiente manera:

Utilizando el método de síntesis descrito en la sección 3.3 del presente capítulo se obtuvieron las muestras del gres porcelánico a las temperaturas de interés. Posteriormente dichas muestras fueron procesadas en molinos de tambor, con recubrimiento y bolas de alúmina, de 10 kg de capacidad. El polvo resultante fue tamizado por malla 230 y llevado al difractómetro de rayos X en donde se efectuaron las difracciones a temperatura ambiente.

3.6 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL / TERMOGRAVIMÉTRICO.

Por medio del análisis térmico diferencial / termogravimétrico se obtuvo el comportamiento térmico del gres porcelánico de mejor desempeño en proceso. El estudio se desarrolló en un equipo marca TA Instruments, modelo Thermal Analyst 2100. Los datos de procesamiento de los experimentos efectuados son los siguientes:

*Rango de calentamiento: 25 – 1250 °C

*Velocidad de calentamiento: 10 y 15 °C/minuto

*Tipo de crisol: platino

*Atmósfera: nitrógeno (100 ml/minuto)

*Referencia: alúmina

3.7 ANÁLISIS DILATOMÉTRICO.

Se realizaron estudios dilatométricos en crudo y en cocido sobre el gres porcelánico de mejor desempeño en proceso utilizando un analizador termodilatométrico marca Harrop, modelo TD-722.

3.7.1 Comportamiento en crudo.

Con la finalidad de observar la variación dimensional lineal del gres porcelánico conforme ocurre el proceso de cocción, se desarrolló el análisis dilatométrico en crudo sobre una muestra prensada a 180 bar, según lo estipulado en el método de síntesis descrito en la sección 3.3 de este capítulo, y cortada posteriormente a dimensiones de 20

mm x 50 mm y 8 mm de espesor. El rango de calentamiento utilizado en la prueba fue de 25 – 1200 °C y la velocidad de calentamiento fue 10 °C/minuto.

3.7.2 Comportamiento en cocido.

Con la intención de obtener el coeficiente lineal de expansión térmica del gres porcelánico, se realizó el análisis dilatométrico en cocido sobre una muestra tratada a 1200 °C en un horno de rodillos de laboratorio con un ciclo de 70 minutos (ver sección 3.3) y cortada posteriormente a dimensiones de 20 mm x 50 mm y 8 mm de espesor. El coeficiente lineal de expansión térmica se obtuvo de 25 – 100 °C y de 25 – 500 °C conforme a lo indicado en la norma europea EN – 103, utilizando en el experimento un rango de calentamiento de 25 – 1200 °C y una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto. La fórmula aplicada es la siguiente:

$$\alpha_{TA-100\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{\Delta L}{L_0 \times \Delta T}$$

en donde:

α es el coeficiente lineal de expansión térmica en °C⁻¹

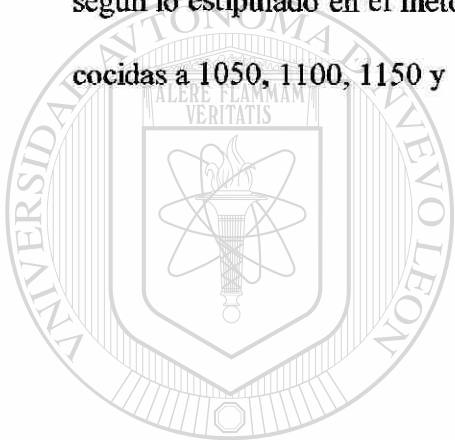
L_0 es la longitud de la probeta a temperatura ambiente

ΔL es el aumento de longitud de la probeta

ΔT es el aumento de temperatura en °C

3.8 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

El estudio de la microestructura del gres porcelánico se efectuó por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido, en la cual, se utilizó un microscopio electrónico marca Philips, modelo XL-30. Así mismo, el análisis químico de las fases encontradas se obtuvo por medio de la técnica de espectroscopia de difracción de rayos X (EDAX). El estudio se desarrolló sobre muestras de gres porcelánico preparadas según lo estipulado en el método de síntesis descrito en la sección 3.3 de este capítulo y cocidas a 1050, 1100, 1150 y 1200 °C.

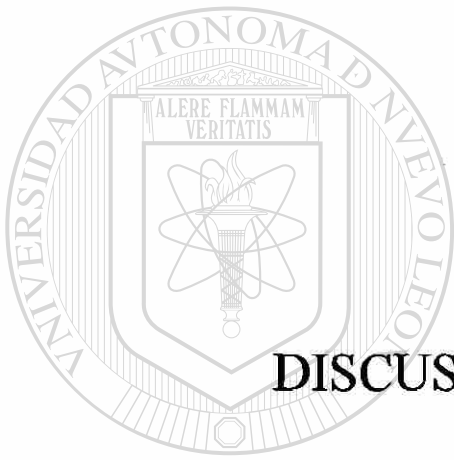


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos de la etapa experimental. En primer término, se revisará la caracterización efectuada a las materias primas, la cual sirvió de base para establecer las formulaciones de gres porcelánico que fueron sintetizadas. Estas formulaciones fueron evaluadas con respecto a los parámetros de mayor impacto del proceso de fabricación, de manera tal que, se escogió la de mejor desempeño. Por último, se expondrán los resultados del análisis desarrollado al gres porcelánico con diferentes técnicas instrumentales, tales como, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial / termogravimétrico, dilatometría y microscopía electrónica de barrido.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

4.1.1 Análisis químico.

El análisis químico de las materias primas fue obtenido por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X utilizando un espectrometro secuencial de rayos X marca Philips, modelo X' unique II. En la tabla 10 se pueden apreciar los resultados de este estudio.

Dentro de la familia de los caolines llama la atención, por su composición química, el caolín 2 debido a su bajo porcentaje de alúmina y su alto porcentaje de K_2O . El caolín 1 presenta valores de alúmina ligeramente superiores al promedio. Por su parte,

los caolines 3 y 4 poseen valores de silica y alúmina dentro de los rangos usualmente manejados. Los caolines 1, 3 y 4 presentan un color blanco cuando son quemados a 1200 °C debido a los bajos porcentajes de Fe₂O₃ que contienen, en tanto, el caolín 2 presenta un color gris después de someterlo a la cocción por su alto contenido en dicho óxido.

La arcilla 1 presenta valores elevados de alúmina con respecto a las arcillas 2 y 3. Así mismo, la coloración de las arcillas 1 y 2 después de la cocción a 1200 °C es amarilla y beige, respectivamente; por su parte, la arcilla 3 presenta una coloración blanca después del quemado. De nueva cuenta, el contenido de óxido férrico marca la diferencia sobre la coloración del material.

El feldespato 1 presenta una mezcla de óxidos alcalinos de sodio y potasio, en donde, del primero se tiene valores ligeramente superiores.

Tabla 10. Análisis químico de las materias primas en %.

MATERIA PRIMA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P.P.I.	TOT.
CAOLÍN 1	45.52	38.31	0.34	1.63	0.02	0.01	0.01	0.14	13.77	99.75
CAOLÍN 2	71.17	18.14	1.63	0.18	0.11	0.47	0.01	3.08	5.2	99.99
CAOLÍN 3	54.89	29.93	0.60	0.82	0.01	0.09	0.01	0.47	13.06	99.88
CAOLÍN 4	53.58	32.97	0.39	0.64	0.07	0.04	0.01	0.09	11.91	99.70
ARCILLA 1	57.31	26.83	1.34	1.65	0.43	0.22	0.01	1.15	11.01	99.95
ARCILLA 2	63.51	22.45	0.97	1.61	0.21	0.15	0.01	1.46	9.51	99.88
ARCILLA 3	65.01	23.03	0.62	1.03	0.41	0.21	0.01	0.32	9.23	99.87
FELDESPATO 1	68.21	18.42	0.27	0.05	0.03	0.52	6.71	5.66	0.11	99.98

4.1.2 Análisis mineralógico.

Por medio de la técnica de difracción de rayos X se obtuvo el análisis mineralógico cualitativo de las materias primas utilizando un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D-5000. En la siguiente tabla se ilustran los resultados de este estudio.

Tabla 11. Análisis mineralógico cualitativo de las materias primas.

MATERIA PRIMA	CUARZO SiO_2	CAOLINITA $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	ILITA $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	ALUNITA $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	ANATASA TiO_2	ANORTOCLASA $(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$
CAOLÍN 1		X				
CAOLÍN 2	X	X	X			
CAOLÍN 3	X	X		X		
CAOLÍN 4	X	X				
ARCILLA 1	X	X			X	
ARCILLA 2	X	X			X	
ARCILLA 3	X	X			X	
FELD. 1						X

En la familia de los caolines la fase cristalina mayoritaria, como se esperaba, resultó ser la caolinita; sin embargo, en el caolín 2, el cuarzo es la fase de mayor importancia y por tanto, explica el comportamiento anormal de esta materia prima descrito en la sección anterior de este capítulo.

Las tres arcillas poseen las mismas fases cristalinas, siendo la caolinita la fase mayoritaria. La fase cristalina encontrada en el feldespato fue la anortoclasa, la cual, es una solución sólida de feldespato sódico y potásico. Los difractogramas de cada una de las materias primas pueden ser visualizados de la figura 24 a la figura 31.

4.1.3 Distribución de tamaño de partícula y área superficial.

El estudio de distribución de tamaño de partícula de caolines y arcillas fue realizado en un analizador Sedigraph 5100, mientras que, el área superficial específica fue calculada mediante el método BET utilizando un equipo Gemini 2375. En la tabla 12 se reportan los resultados de este estudio.

Tabla 12. Tamaño promedio de partícula y área superficial de caolines y arcillas.

MATERIA PRIMA	DENSIDAD (g/cm ³)	TAMAÑO PROMEDIO DE PARTICULA (μm)	% DE MASA INFERIOR A 5 μm	ÁREA SUP. ESP. (m ² /g)
CAOLÍN 1	2.5038	3.785	78.2	19.7460
CAOLÍN 2	2.4650	8.127	58.2	9.5097
CAOLÍN 3	2.4250	6.231	69.0	11.6616
CAOLÍN 4	2.4876	5.237	70.3	16.6825
ARCILLA 1	2.4925	2.301	87.0	23.3511
ARCILLA 2	2.5633	5.145	67.5	13.8449
ARCILLA 3	2.4637	7.545	50.6	10.6438

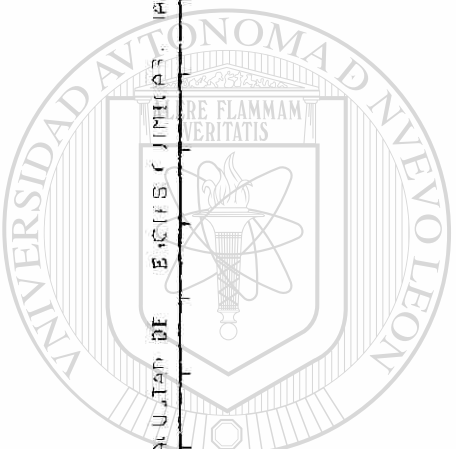


Figura 24. Difractograma del Caolin I



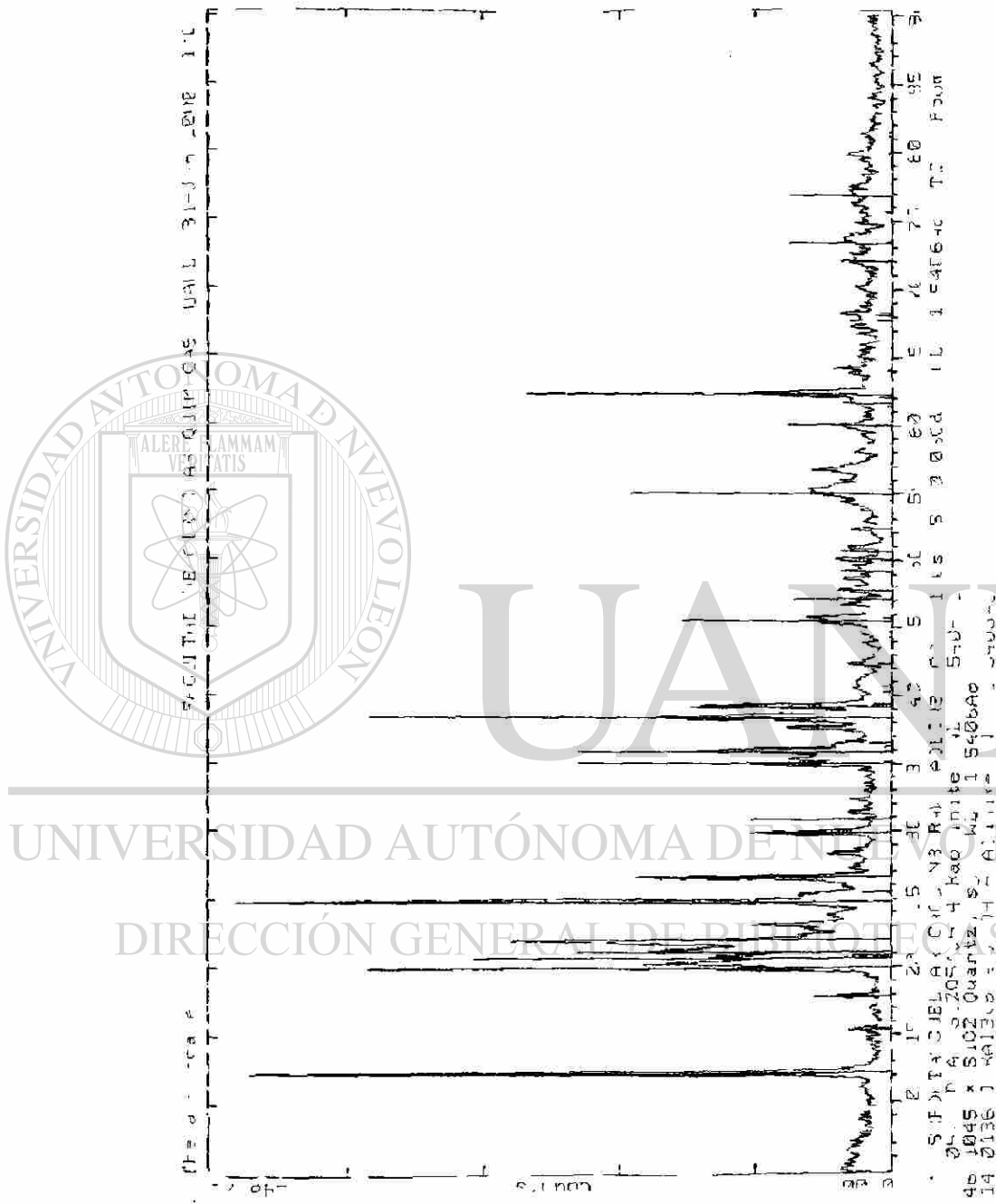
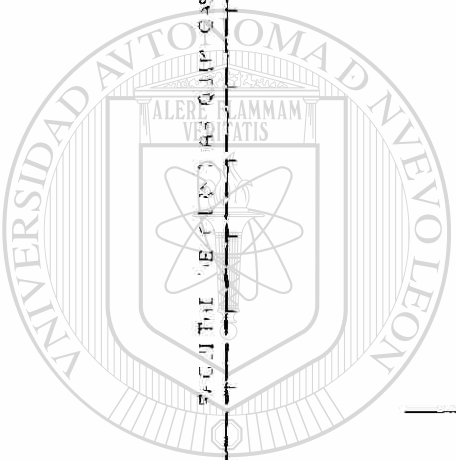


Figura 26. Difractograma del Caolin 3



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIENESTAR ESTUDIANTIL



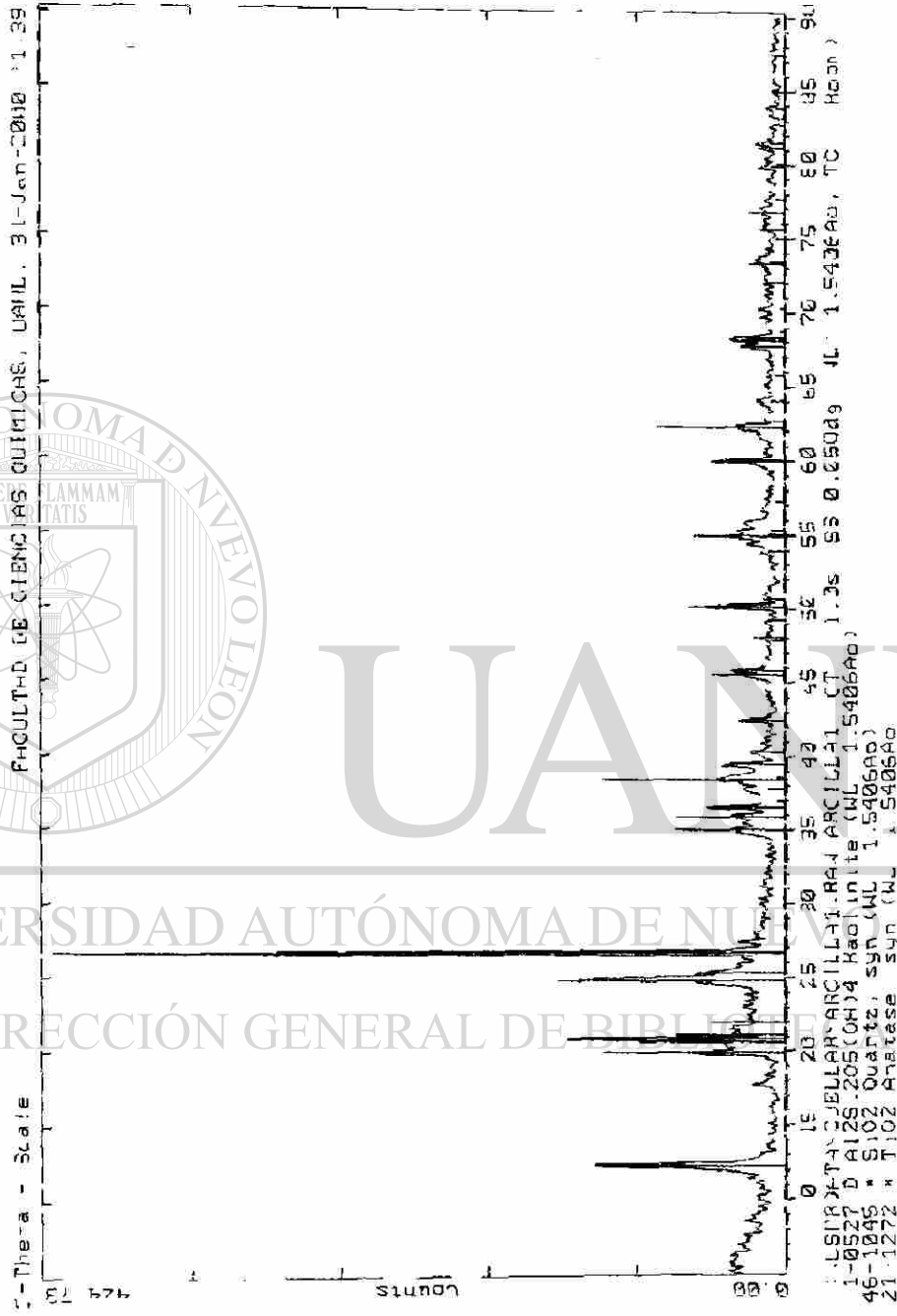
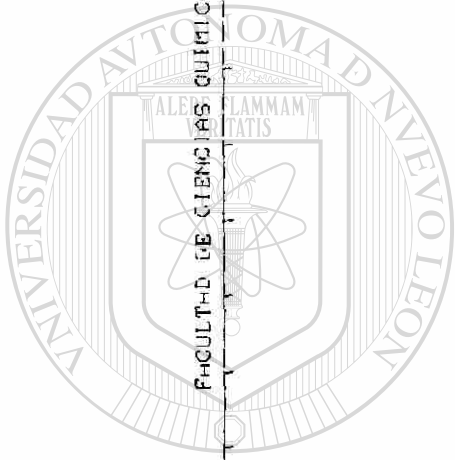
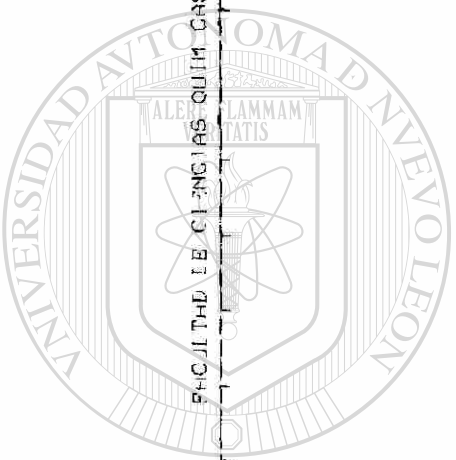


Figura 28 Difractograma de la Arcilla 1



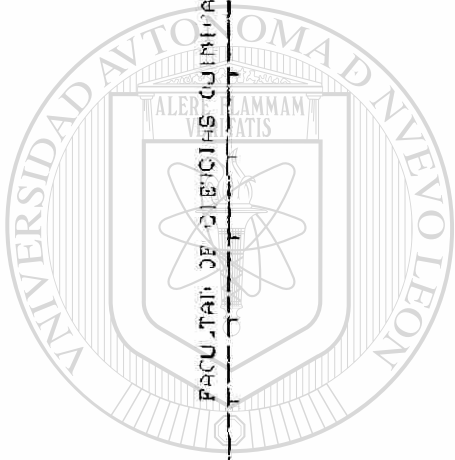
U A N L

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Figura 29 Difractograma de la Arcilla 2



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
MANL. 31-Jan-2000 1:29

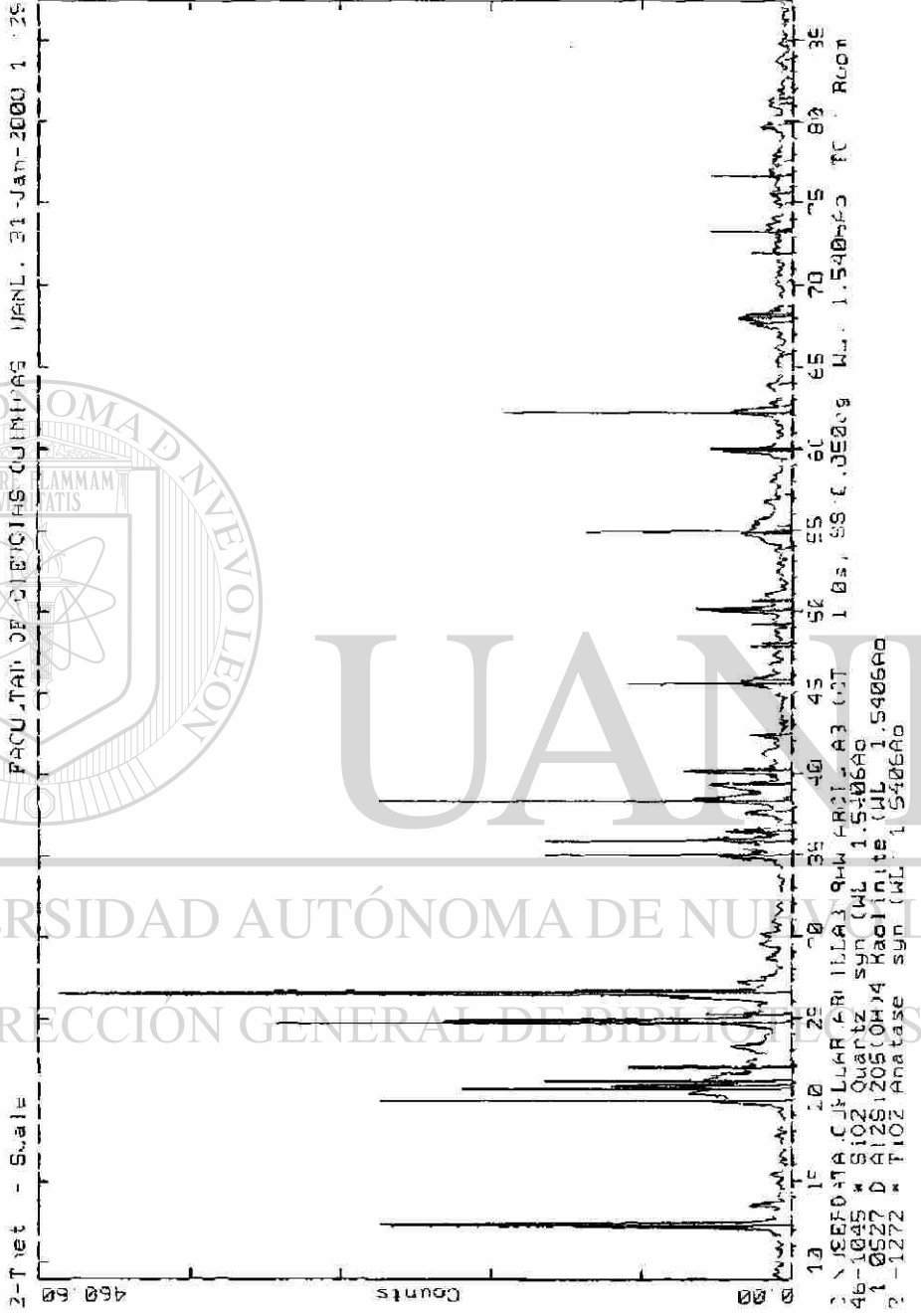


Figura 30. Difractograma de la Arcilla 3

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





Figura 31. Difractograma del Feldsparo I

4.2 EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO DE LAS FORMULACIONES.

En base a la caracterización efectuada a las materias primas seleccionadas, se desarrollaron y sintetizaron 12 formulaciones de gres porcelánico, las cuales pueden ser observadas en la tabla 9 del capítulo anterior. Dichas formulaciones fueron evaluadas en su desempeño con respecto a los parámetros de proceso más relevantes, los cuales, son mencionados a continuación.

4.2.1 Evaluación reológica.

De acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.4.1, se obtuvieron las curvas de defloculación o curvas de demanda de cada una de las formulaciones de gres porcelánico. Las formulaciones se evaluaron a una concentración de sólidos del 70 % y utilizando tripolifosfato de sodio como defloculante. Los resultados de este estudio se

expresan en la tabla 13.

De las 12 formulaciones, solamente las primeras 4 presentan un comportamiento reológico adecuado debido a que las barbotinas son defloculadas con cantidades razonables de tripolifosfato de sodio (menores al 1%). El resto de las formulaciones de gres porcelánico permanecieron geladas en todo el rango de concertación del defloculante.

Como los caolines y el feldespato utilizados en el desarrollo de las formulaciones son los mismos, la diferencia en el comportamiento reológico radica en la distribución

4.2.2 Evaluación física.

En base a lo descrito en la sección 3.4.2, se obtuvieron los valores de resistencia mecánica a la flexión en verde, en seco y en cocido, la absorción de agua y la contracción lineal total de cada una de las formulaciones de gres porcelánico. Los resultados pueden ser observados en la tabla 14.

Tabla 14. Evaluación física de las formulaciones de gres porcelánico.

VARIABLE	GP-1	GP-2	GP-3	GP-4	GP-5	GP-6	GP-7	GP-8	GP-9	GP-10	GP-11	GP-12
RESISTENCIA EN VERDE (kg/cm ²)	4.6	3.2	3.9	3.2	5.3	5.5	4.8	2.7	3.2	3.4	3.2	3.7
RESISTENCIA EN SECO (kg/cm ²)	15.1	15.5	16.7	18.0	6.9	6.3	8.4	9.6	5.6	6.8	6.8	7.0
RESISTENCIA EN COCIDO (kg/cm ²)	334.3	280.4	276.5	325.1	403.7	417.1	427.0	95.3	428.9	441.6	392.9	380.2
ABSORCIÓN EN (%)	0.00	0.10	0.10	0.00	0.00	0.04	0.00	0.20	0.00	0.04	0.00	0.00
CONTRACCIÓN EN (%)	8.24	7.72	7.16	6.92	7.85	7.70	6.95	1.00	7.40	6.90	7.05	5.50

La absorción de agua de las 12 formulaciones es inferior al 0.5 %, por tanto, caen dentro de la clasificación del gres porcelánico de acuerdo a lo estipulado en la norma europea EN-87.

La mayor parte de las formulaciones industriales de gres porcelánico presentan contracciones lineales del orden del 6 al 8 %. En nuestro caso, la formulación GP-1

posee una contracción superior al rango mencionado anteriormente, lo cual podría acarrear problemas de ortogonalidad y de control dimensional a nivel industrial. Las formulaciones GP-8 y GP-12 presentan valores de contracción inferiores a lo manejado comúnmente en la industria.

En cuanto a la resistencia mecánica a la flexión en verde y en seco, se recomienda que el soporte cerámico tenga valores de 3 y 15 kg/cm², respectivamente, para evitar que en las operaciones de transporte, decoración y manipulación sufra cualquier tipo de fractura o daño. Solamente las primeras cuatro formulaciones de gres porcelánico cumplen con esta condicionante.

Según las normas europeas, la resistencia mecánica a la flexión en cocido para un gres porcelánico deberá ser superior a los 270 kg/cm², lo cual, es cumplido por todas las formulaciones desarrolladas a excepción de la GP-8.

El comportamiento de la formulación GP-8 es anormal en cuanto a sus resultados de resistencia mecánica en cocido y de contracción lineal. Al estudiar esta situación se encontró que el producto presenta deformaciones pirolásticas a la temperatura de sinterización de 1200 °C. Las deformaciones pirolásticas se producen en un soporte cerámico cuando éste es sinterizado por encima de su temperatura óptima de cocción, generándose una cantidad tal de fase líquida en el producto, que comienza un proceso de expansión, incremento de porosidad y pérdida de resistencia. En un diagrama de gresificación, la zona de deformación pirolástica se localiza después de los puntos de inflexión de las curvas de absorción y contracción.

Evaluando el desempeño reológico y físico de las 12 formulaciones de gres porcelánico nos encontramos que solamente las formulaciones GP-1, GP-2, GP-3 y GP-4 cumplen con todos los parámetros establecidos. El resto de las formulaciones tienen un comportamiento reológico inadecuado y baja resistencia mecánica a la flexión en seco lo que provocaría un impacto negativo en el proceso de fabricación. Por tanto, la evaluación en cocción se llevará a cabo solo con las primeras cuatro formulaciones.

4.2.3 Evaluación en cocción.

En la sección 3.4.3 del capítulo anterior se describe como se construyen los diagramas de gresificación para un soporte cerámico. En la tabla 15 se observan los valores de % de absorción de agua y % de contracción lineal total a diferentes temperaturas de cocción para cada una de las formulaciones seleccionadas, en tanto que, la representación gráfica de estos datos puede ser visualizada en las figuras 32, 33, 34 y

35.

En base a la información presentada, se concluye que la formulación GP-3 es la que posee mayor estabilidad en cuanto a absorción de agua y contracción lineal total, conforme avanza el proceso de sinterización del material debido a que tenemos un rango de 50 °C sin que se presenten cambios bruscos en estas variables. Lo anterior nos permitirá tener un mejor control sobre las características técnicas del producto terminado y nos brindará un margen de operación amplio en el horno.

Las formulaciones GP-1 y GP-4 presentan valores de contracción lineal total superiores al 8 %, por lo cual, el control dimensional del producto terminado en la etapa de cocción sería complejo. Así mismo, en estas formulaciones, al igual que en la GP-2, el margen de operación en el horno sería limitado debido a que no coinciden los períodos de estabilidad de absorción de agua con el de contracción lineal total como puede ser observado en sus respectivas curvas de gresificación.

La formulación GP-4 es la que presenta el comportamiento menos refractario de todas las seleccionadas, como puede apreciarse en los valores de absorción y contracción a la temperatura de 1125 °C. Lo anterior es debido a que esta formulación contiene un 10 % del caolín 2, el cual posee, un porcentaje elevado de óxido de potasio que confiere al soporte características fundentes. Por tanto, aunque la formulación GP-4 pudiera ser sinterizada a temperaturas inferiores, se desprende de su curva de gresificación que tiene un margen de operación limitado en la etapa de cocción.

Tabla 15. Estudio de gresificación de las formulaciones seleccionadas.

FORMULACION	GP-1		GP-2		GP-3		GP-4	
	%A	%C	%A	%C	%A	%C	%A	%C
1125	7.5	4.4	7.9	4.0	7.4	3.9	3.7	7.0
1150	2.5	7.1	3.6	6.1	2.5	6.5	1.3	8.5
1175	1.1	7.9	1.5	7.5	0.5	7.4	0.1	8.4
1200	0.0	8.2	0.1	7.7	0.1	7.2	0.0	6.9
1225	0.2	6.7	0.0	6.1	0.0	7.0	0.1	6.2

Nota: En donde %A es el % de absorción de agua y %C es el % de contracción lineal total.

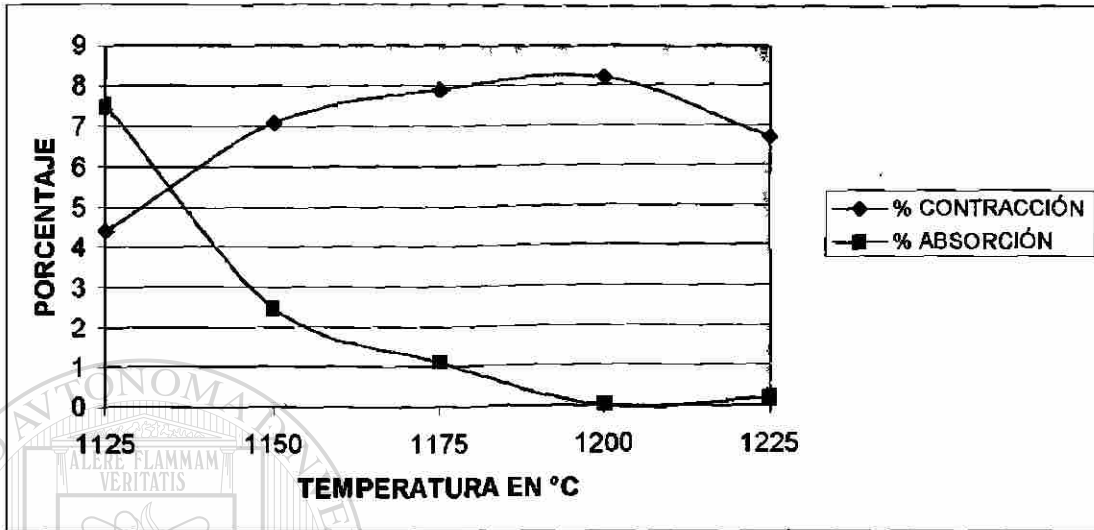


Figura 32. Curva de gresificación de la formulación GP-1.

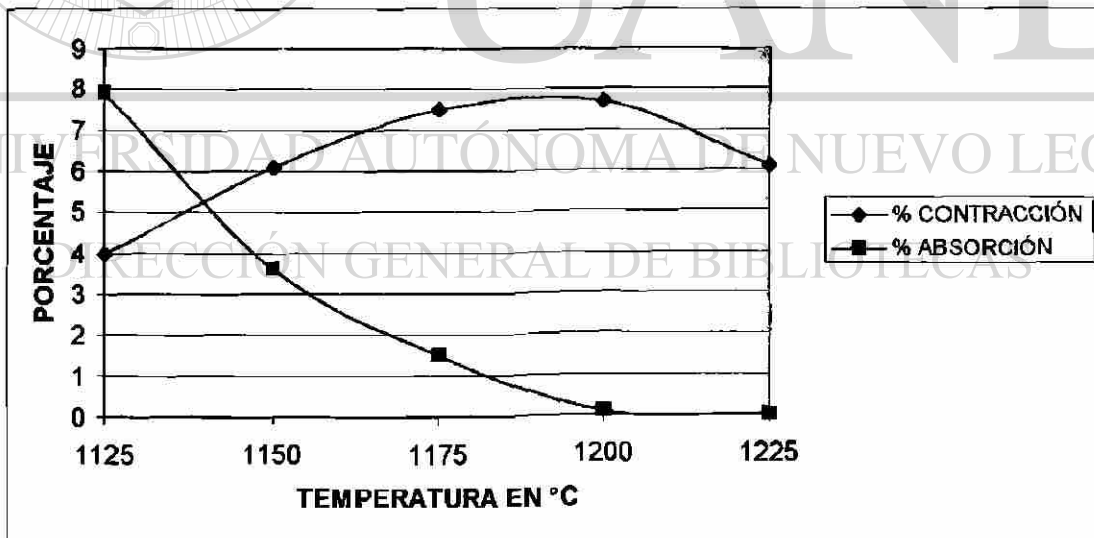


Figura 33. Curva de gresificación de la formulación GP-2.

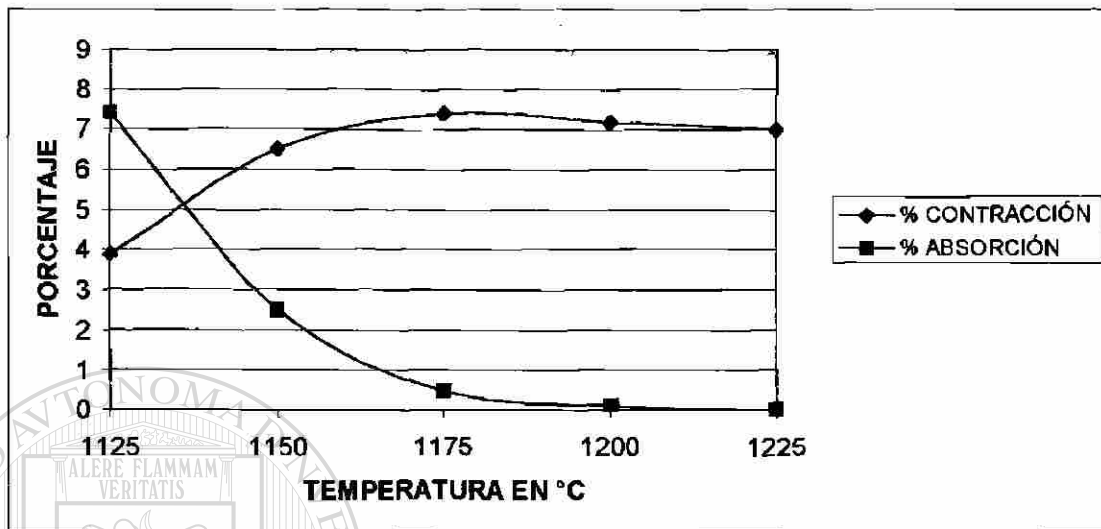


Figura 34. Curva de gresificación de la formulación GP-3.

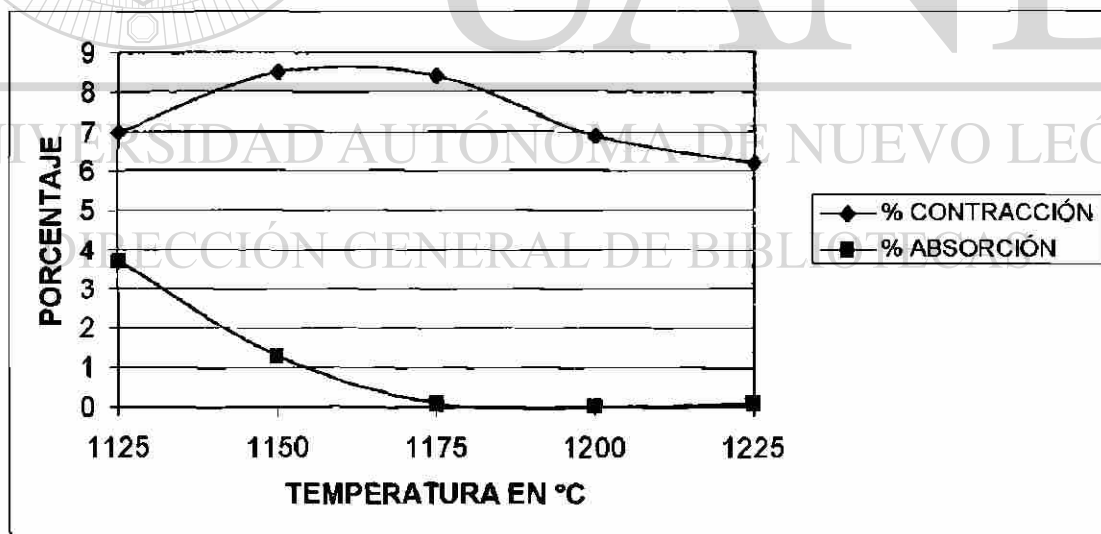


Figura 35. Curva de gresificación de la formulación GP-4.

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL GRES PORCELÁNICO.

La evolución de las fases cristalinas del gres porcelánico conforme avanza el proceso de sinterización fue obtenida mediante la técnica de difracción de rayos X utilizando un difractómetro marca Siemens modelo D-5000. El estudio se desarrolló de acuerdo a la mecánica descrita en la sección 3.5 del capítulo anterior. En la tabla 16 se expresan los resultados de este estudio y en las figuras 36, 37, 38, 39, 40, 41 y 42 se visualizan los difractogramas obtenidos a 25, 400, 600, 800, 1000, 1100 y 1200 °C, respectivamente.

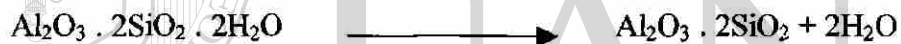
Tabla 16. Fases cristalinas del gres porcelánico a diferentes temperaturas.

MUESTRA	CUARZO SiO_2	CAOLINITA $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	ANORTOCLASA $(\text{Na},\text{K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$	MULITA $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
GP-3 A 25 °C	X	X	X	
GP-3 A 400 °C	X	X	X	
GP-3 A 600 °C	X		X	
GP-3 A 800 °C	X		X	
GP-3 A 1000 °C	X		X	
GP-3 A 1100 °C	X		X	
GP-3 A 1200 °C	X		X	X

Como se esperaba, las fases cristalinas presentes en el gres porcelánico sin cocción son las mismas que se reportan en el análisis mineralógico cualitativo de las materias primas que conforman la formulación GP-3 (caolín 4, arcilla 3 y feldespato 1) con excepción de la anatasa. La anatasa es una fase cristalina presente en muy pequeñas proporciones en la arcilla 3, tal como puede ser observado en la figura 30, y por tal

motivo no aparece en el difractograma obtenido cuando la arcilla forma parte de la formulación GP-3. No existe variación en las fases cristalinas del material cocido a 400 °C con respecto a las presentes en el material crudo o sin cocción.

A los 600 °C, la caolinita ya no está presente en el gres porcelánico, manteniéndose solamente el cuarzo y la anortoclasa como fases cristalinas. La desaparición de la caolinita es debido a que, entre los 500 y 600 °C, pierde el agua de estructura o de constitución dando lugar a la formación de la metacaolinita^{9, 17}. Cabe señalar que la metacaolinita no presentó patrón de difracción. La reacción que acontece es la siguiente:



A los 800, 1000 y 1100 °C las fases cristalinas que se encontraron en el material son el cuarzo y la anortoclasa. Sin embargo, a partir de los 1000 °C se visualiza en los patrones de difracción una disminución en la intensidad de los picos de la anortoclasa debido al inicio del proceso de fusión de los feldespatos.

La mulita se presenta en el gres porcelánico a los 1200 °C, tal como puede apreciarse en la figura 42. En este material el cuarzo es la fase cristalina mayoritaria y la cantidad de anortoclasa presente ha disminuido sensiblemente. La presencia de mulita y silica en el producto terminado es de suma importancia ya que le confiere al material las características técnicas necesarias para cumplir con las normas internacionales, así como, con los requisitos del cliente.

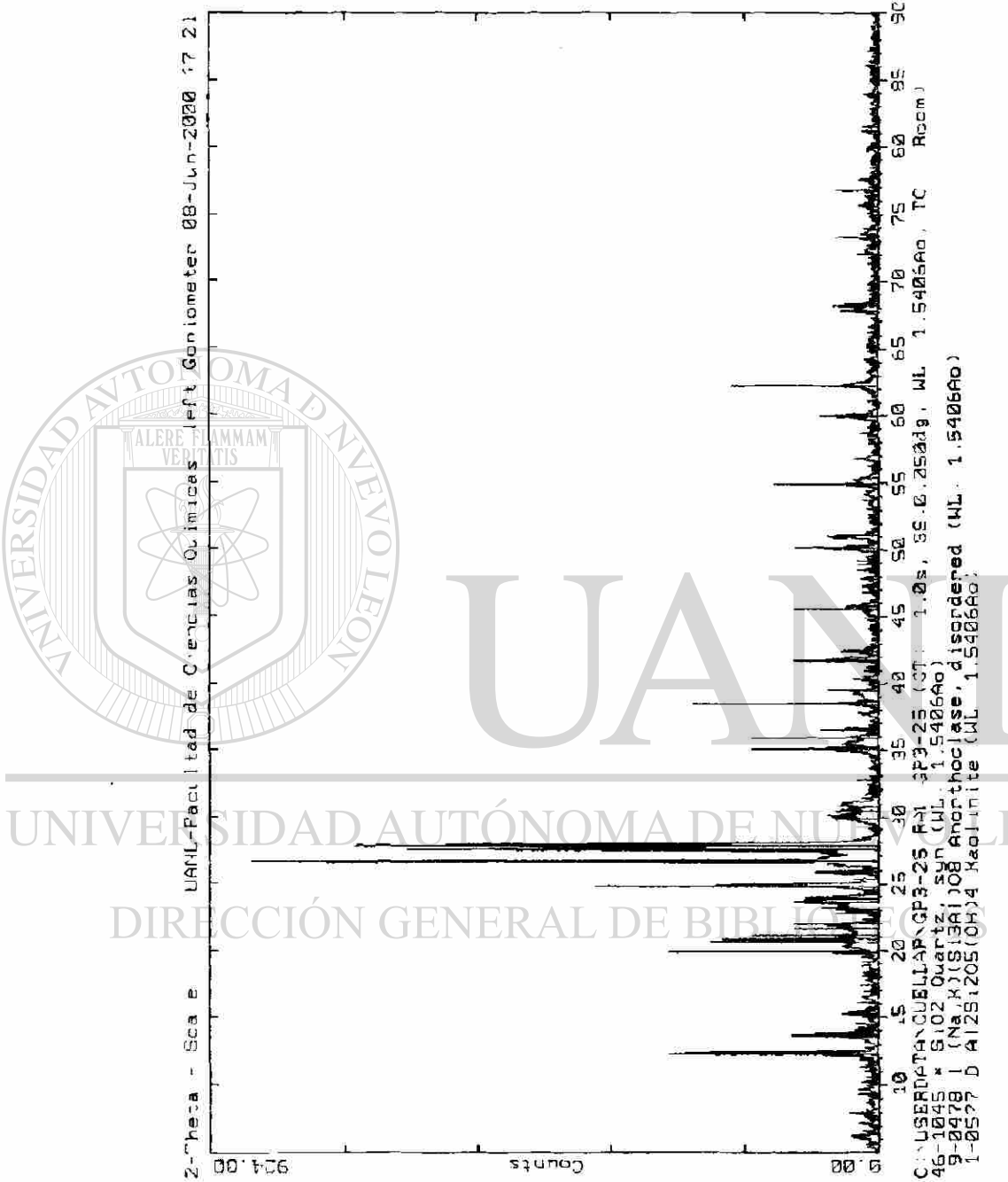


Figura 16. Difractograma de la muestra de gres porcelánico sin cocción

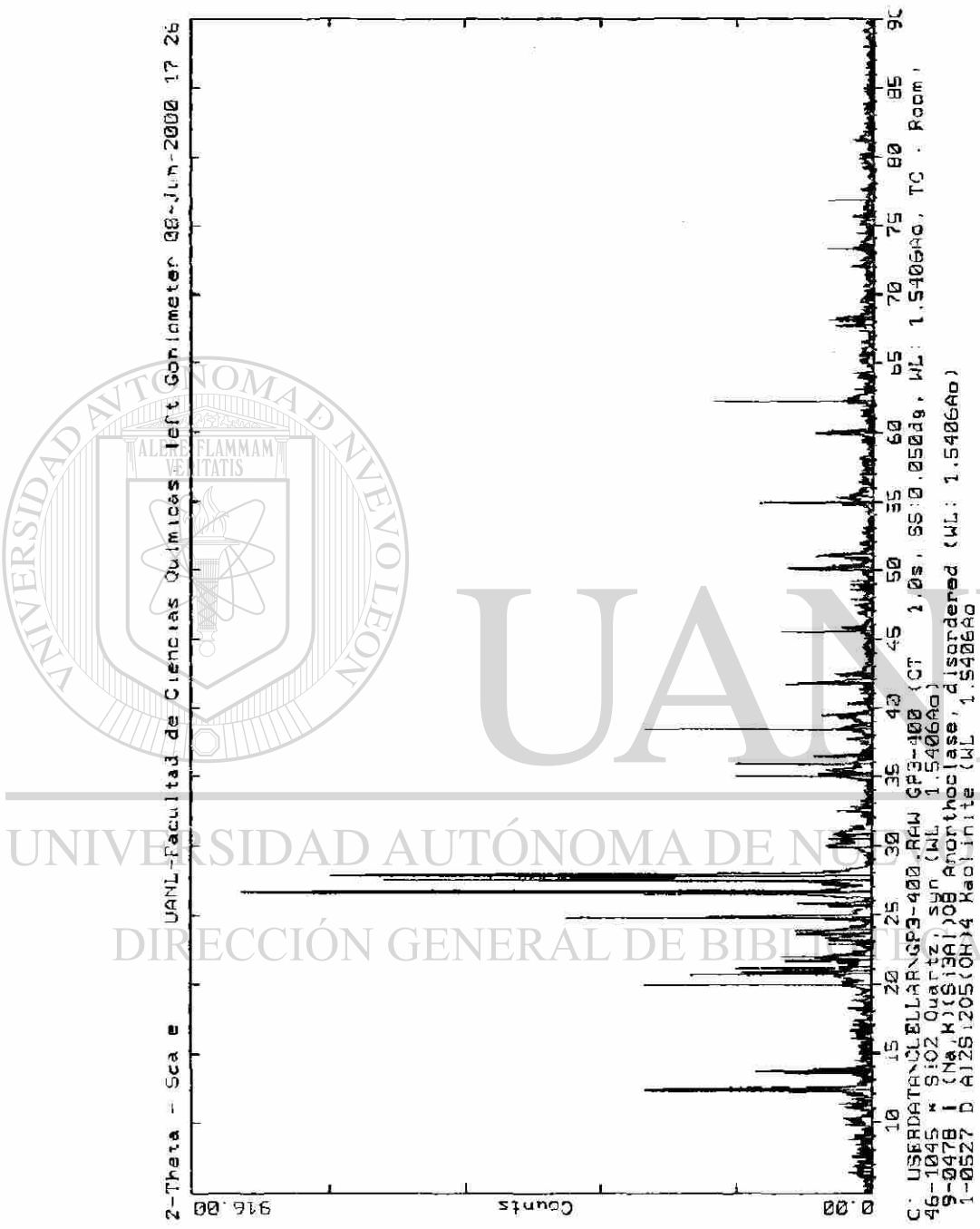


Figura 37 Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 400 °C

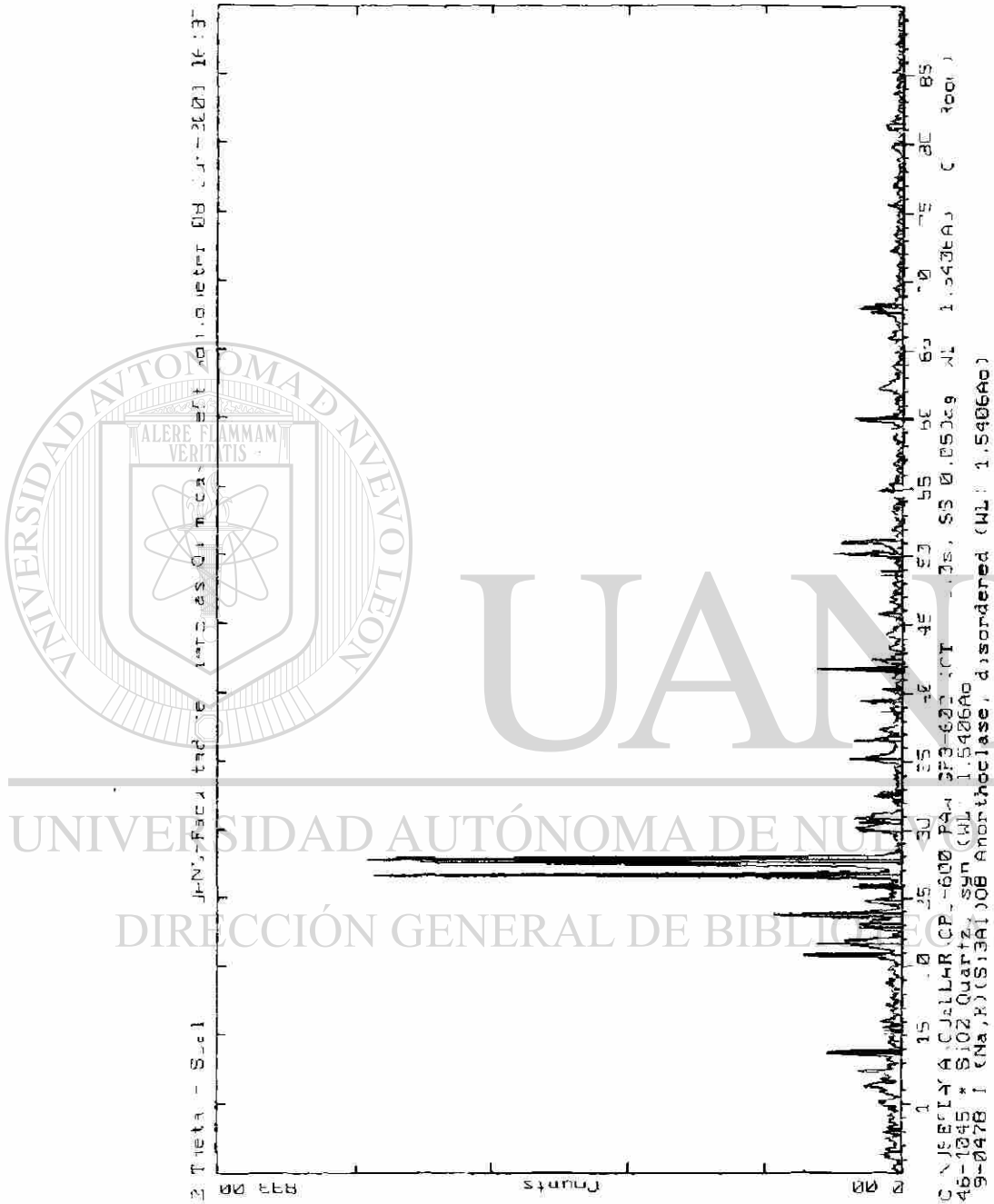


Figura 38. Difractograma de la muestra de grés porcelánico cocida a 600 °C

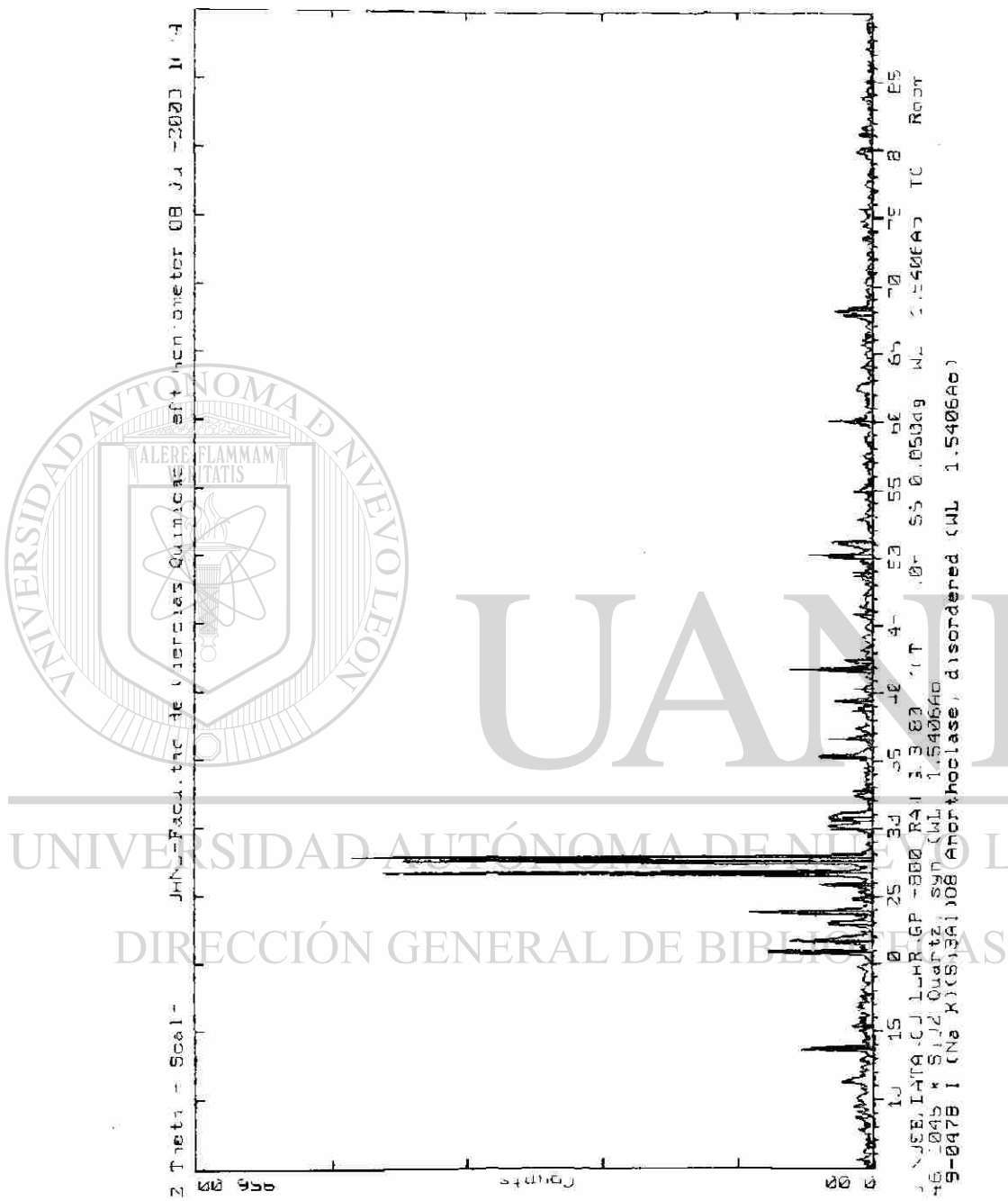
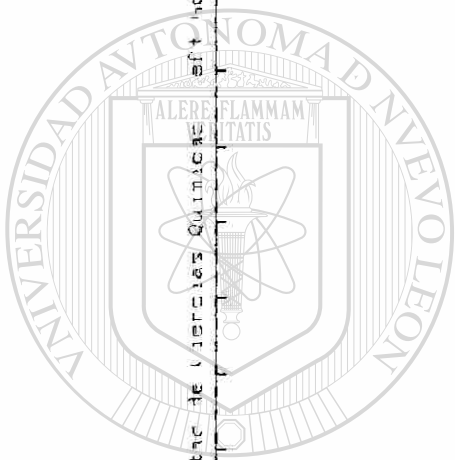


Figura 39 Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 800 °C



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



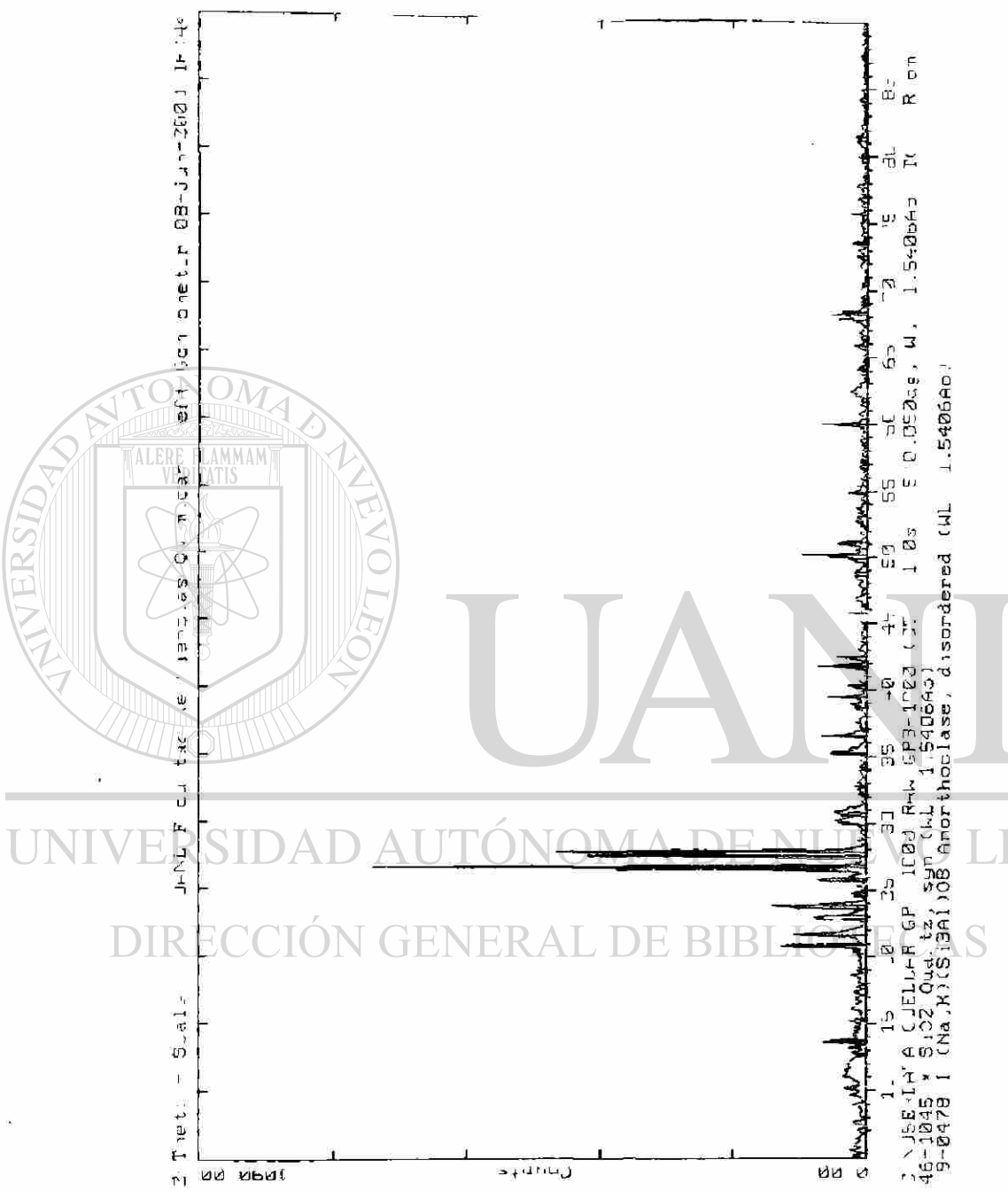
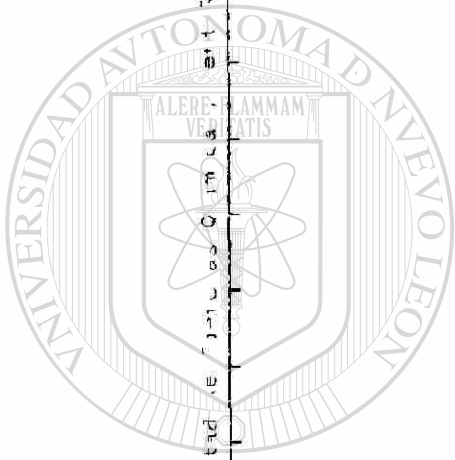


Figura 40: Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 1000 °C



U A N L

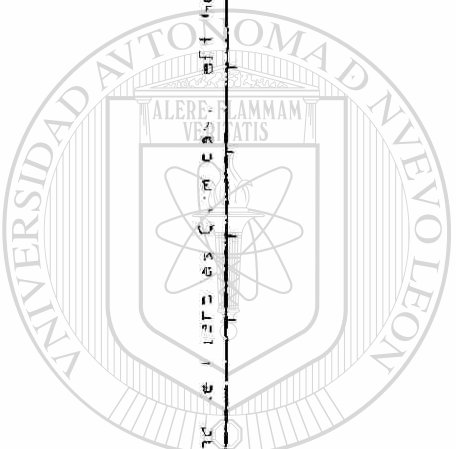
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Figura 41 Difractograma de la muestra de yeso porcelánico cocida a 1100 °C





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

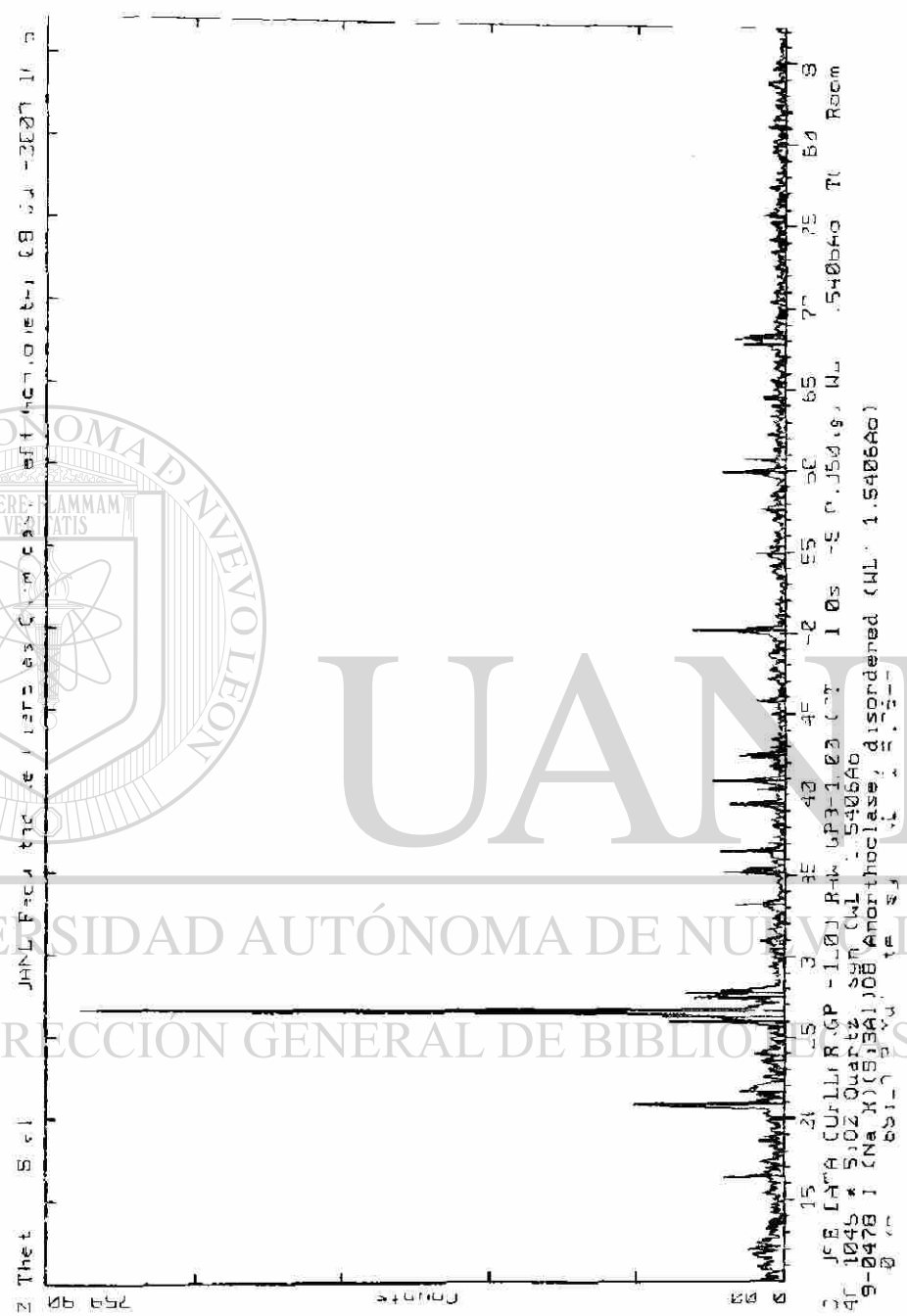


Figura 42 Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 1200 C

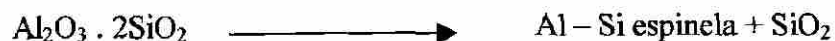


4.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL GRES PORCELÁNICO.

El comportamiento térmico de la formulación seleccionada de gres porcelánico se obtuvo por medio del análisis térmico diferencial / termogravimétrico utilizando un equipo marca TA Instruments, modelo Thermal analyst 2100; la información de como se llevaron a cabo los experimentos se describe en la sección 3.6 del capítulo anterior. En las figuras 43 y 44 se muestran las curvas de ATD / TG para la formulación GP-3 teniendo como referencia alúmina y utilizando velocidades de calentamiento de 10 y 15 °C/minuto, respectivamente.

Analizando la figura 43 (ver página 92), se puede concluir que existen tres procesos térmicos relevantes durante la formación del gres porcelánico. El primer proceso es endotérmico con pérdida de masa y ocurre entre los 500 y 600 °C. Como ya se comentó en la sección anterior, este proceso es debido a la pérdida del agua de estructura o de constitución de la caolinita para dar lugar a la formación de la metacaolinita.

Aproximadamente a los 980 °C, toma lugar el segundo proceso, el cual, es exotérmico sin pérdida de masa y es ocasionado por un cambio súbito en el acomodo de los iones oxígeno dentro de la estructura de la metacaolinita guiando a la formación de una espinela de aluminio – silicio y de zonas ricas en silica^{9, 14, 17}. La reacción es la siguiente:



El tercer proceso acontece a los 1200 °C, en donde, mediante una reacción exotérmica sin pérdida de masa se forma la mulita a partir de la espinela de aluminio – silicio⁹.



En la figura 44 (ver página 93), se aprecian solamente los dos primeros procesos comentados anteriormente y no se visualiza el pico exotérmico de formación de mulita. Lo anterior es debido a que la velocidad de calentamiento utilizada en el desarrollo del experimento no permitió la formación de esta fase.

4.5 COMPORTAMIENTO DILATOMÉTRICO DEL GRES PORCELÁNICO.

De acuerdo con lo establecido en las secciones 3.7.1 y 3.7.2, se obtuvo el comportamiento dilatométrico en crudo y cocido, respectivamente, del gres porcelánico mediante la utilización de un equipo marca Harrop, modelo TD-722.

4.5.1 Comportamiento en crudo.

En la figura 45 se ilustra la curva dilatométrica de la muestra de gres porcelánico prensada a 180 bar. De esta curva se desprenden varios aspectos que es conveniente analizar. En primer término, de los 500 – 600 °C existe una expansión dimensional característica de cualquier soporte cerámico ocasionada por la transformación alotrópica de la sílica. Es importante señalar que la transformación de la sílica se presenta de

manera inversa durante el proceso de enfriamiento, por lo que es necesario a nivel industrial, controlar de forma precisa estos intervalos de temperatura con la finalidad de evitar defectos en el producto, tales como grietas y rajado fino.

A partir de los 850 °C y hasta los 970 °C, se presenta una ligera contracción dimensional en la muestra debido fundamentalmente a la desgasificación de los carbonatos presentes en las materias primas que conforman el soporte cerámico.

La contracción dimensional en la muestra aumenta considerablemente después de los 970 °C ya que tiene lugar el inicio del proceso de fusión de la anortoclasa, lo cual, cataliza la sinterización y consecuente densificación del producto. Aproximadamente, a los 1090 °C se revierte el proceso de contracción dimensional y comienza un proceso de expansión, el cual es ocasionado por la aparición de deformaciones piropiásticas en el material teniendo como consecuencias adicionales el incremento de la absorción de agua y el decremento de la resistencia mecánica a la flexión.

Cabe señalar, que no existe concordancia entre los puntos de inflexión contracción – expansión encontrados por dilatometría y el de las curvas de gresificación (ver sección 4.2.3) para la formulación GP-3. Mientras que por medio de dilatometría el punto de inflexión fluctúa alrededor de los 1090 °C, en los diagramas de gresificación se localiza aproximadamente a los 1175 °C. Esta diferencia es debida a que en el analizador termodilatométrico marca Harrop se maneja una atmósfera estática, en tanto que, en el horno de rodillos de laboratorio utilizado en la construcción de las curvas de gresificación se maneja una atmósfera dinámica ya que posee como fuente de

calentamiento quemadores de gas natural – aire. Es fácil de deducir que el valor de la temperatura de inflexión encontrado en el horno de rodillos de laboratorio se aproxima en mayor medida a la realidad por su semejanza con los hornos de rodillos industriales.

4.5.2 Comportamiento en cocido.

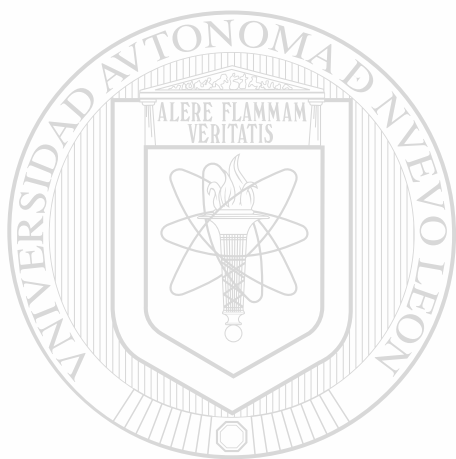
La finalidad de evaluar el comportamiento en cocido del gres porcelánico por medio de dilatometría es obtener el coeficiente lineal de expansión térmica según la norma europea EN-103.

En las figuras 46 y 47 se puede visualizar el cálculo del coeficiente lineal de expansión térmica (α) para un rango de temperaturas de 25 – 100 °C y de 25 – 500 °C, y en donde, se obtuvieron valores de $52.05 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ y de $70.65 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$, respectivamente. Ambos valores cumplen de manera holgada con la especificación

marcada por las normas europeas que establecen que el coeficiente deberá ser menor de $90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ (ver sección 1.2.2).

En las curvas dilatométricas de las muestras de gres porcelánico tratadas a 1200 °C con un ciclo de 70 minutos en horno de rodillos (ver figuras 46 y 47) se puede observar un desplazamiento hacia temperaturas mas elevadas del punto de inflexión contracción – expansión. De los 1090 °C que se encontró en el análisis dilatométrico con material crudo, el punto de inflexión pasó a los 1150 °C, aproximadamente, en el análisis dilatométrico con material cocido. Este ultimo valor se acerca al punto de

inflexión encontrado en las curvas de gresificación de 1175 °C. En base a la información anterior se puede concluir que la atmósfera del horno tiene una marcada influencia sobre el proceso de sinterización del gres porcelánico.



UANL

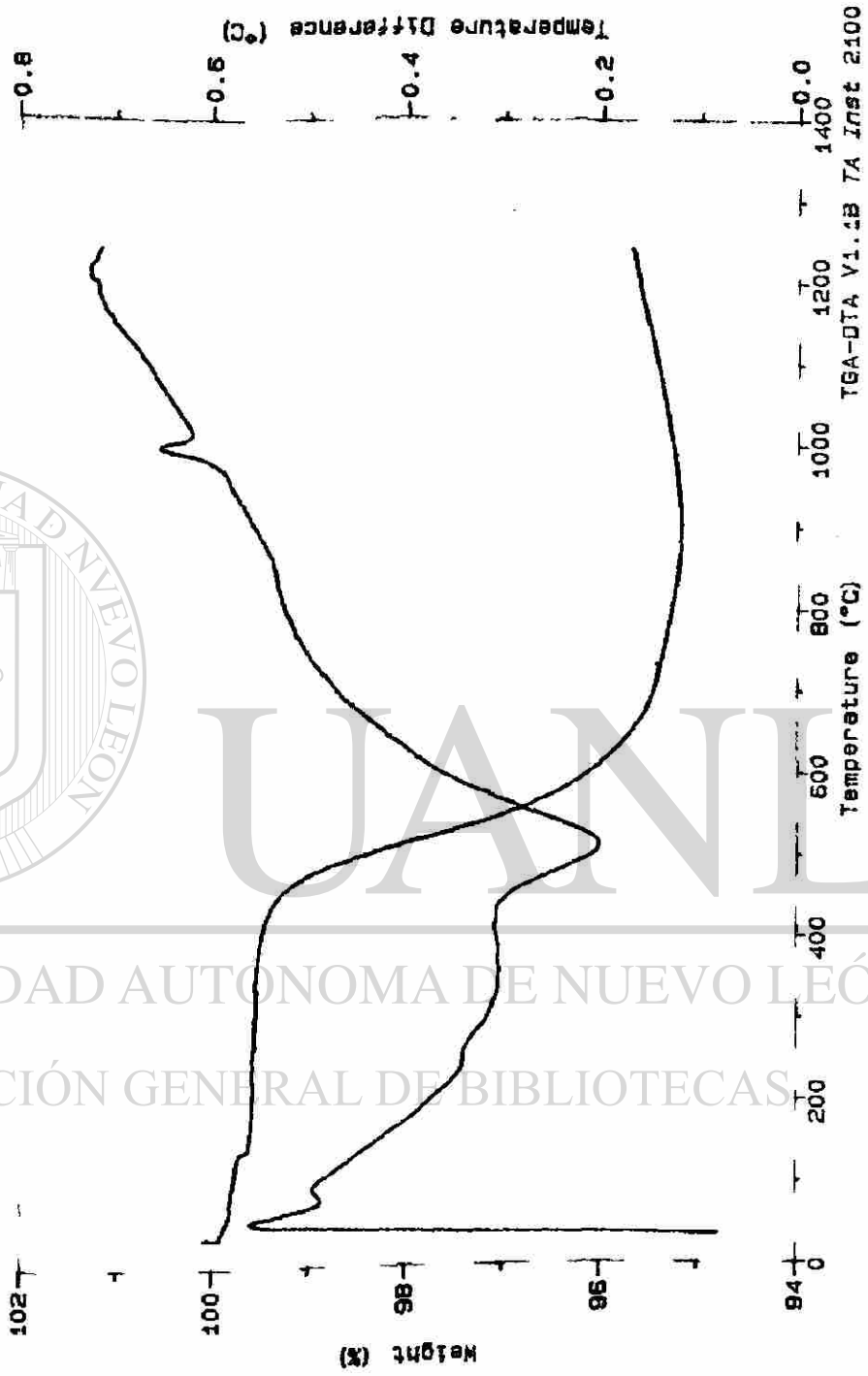
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

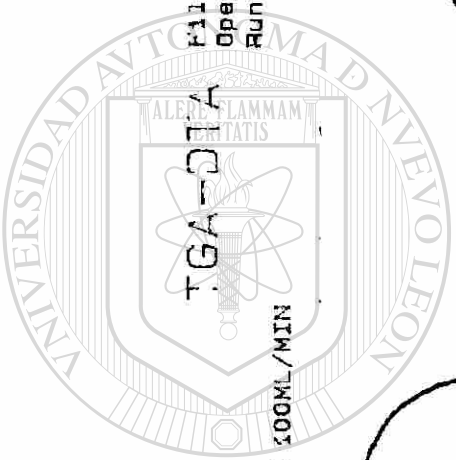
Sample: JAY
Size: 12.6750 mg
Method: ISAIAS
Comment: 10 °C/MIN A 1250 ATM/2 100ML/MIN

File: C: JAY
Operator: ISAIAS
Run Date: 17-Jul-00 15:27



Sample: JAV
Size: 16.1782 mg
Method: JAVIER
Comment: 15°C/MIN A 1250 ATMN2 100ML/MIN

File: C: JAV2
Operator: HUGO
Run Date: 20-Jul-00 16:14



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

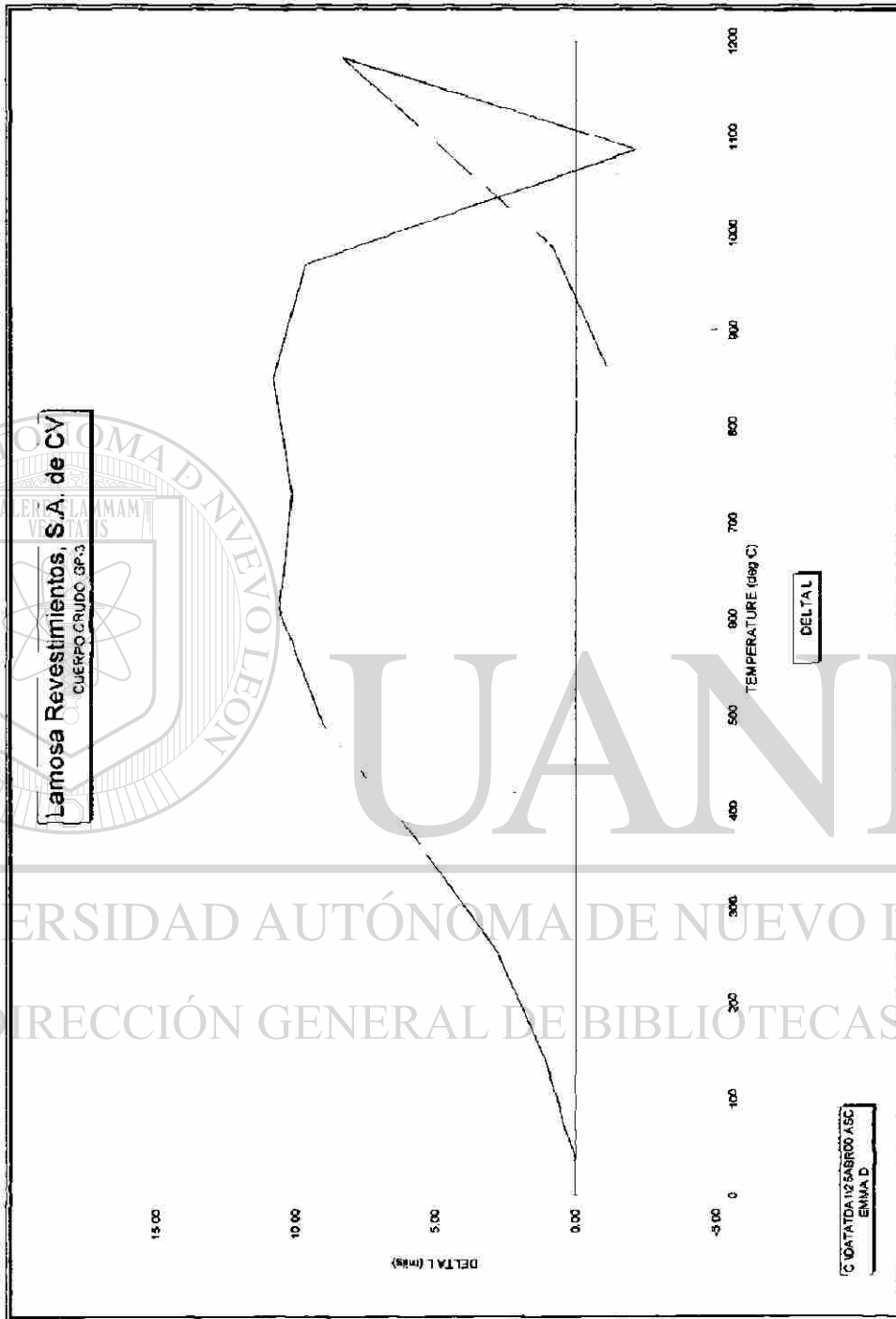


Figura 45. Curva dilatométrica de la muestra de gres porcelánico sin cocción

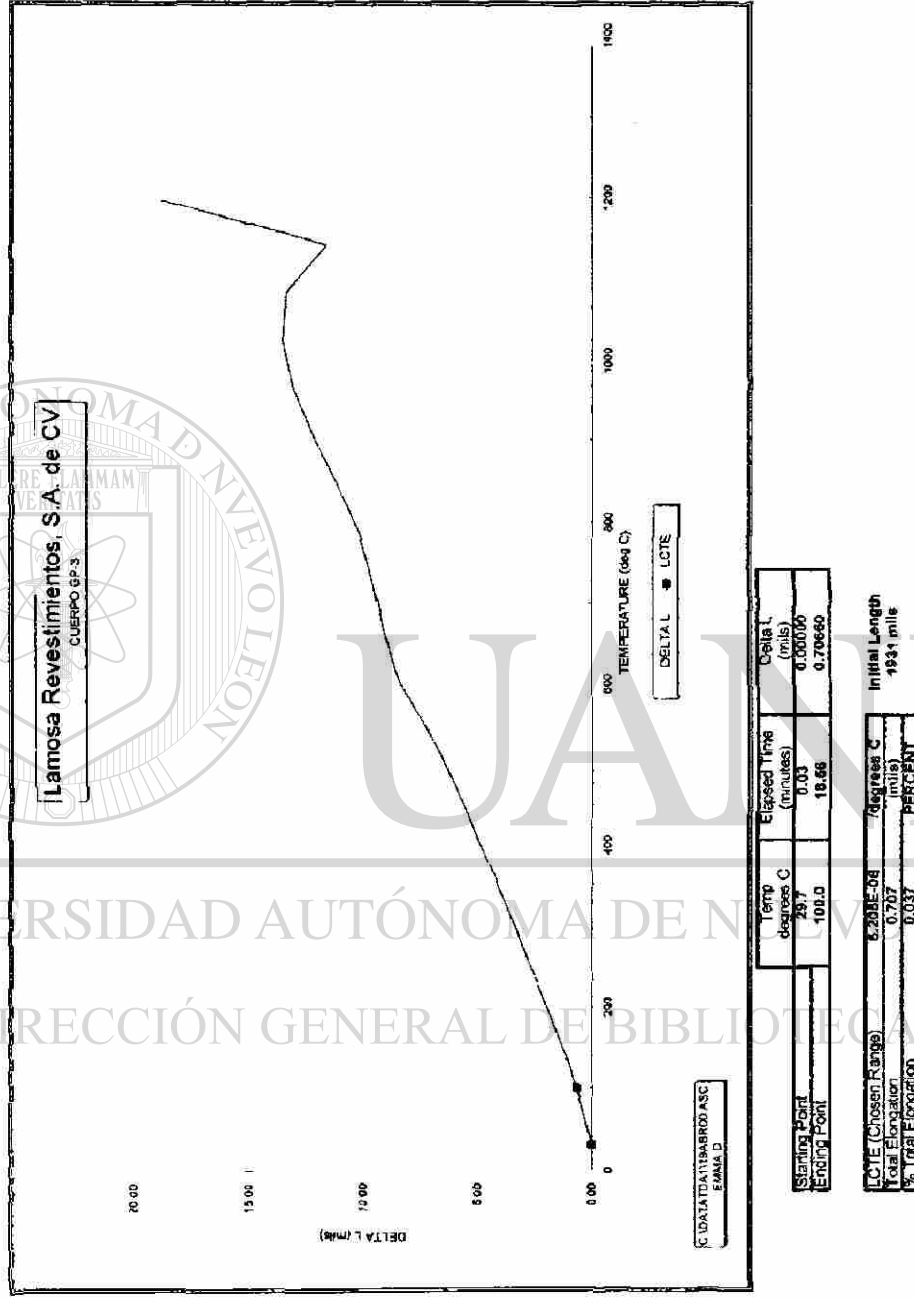


Figura 46. Cálculo del coeficiente lineal de expansión termica de 25 100 °C

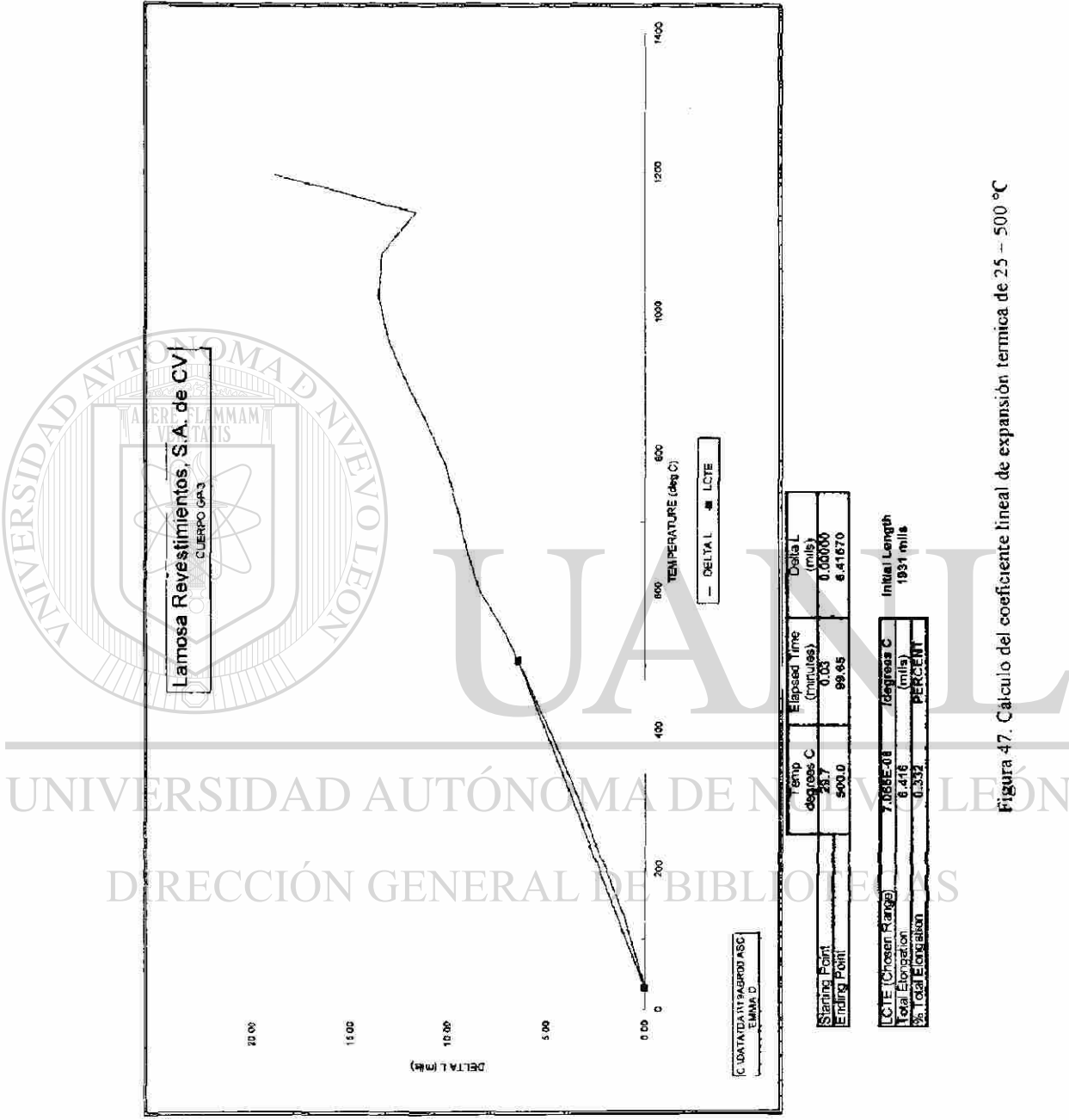


Figura 47. Calculo del coeficiente lineal de expansion termica de 25 - 500 °C

4.6 MICROESTRUCTURA DEL GRES PORCELÁNICO.

Por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido se estudió la microestructura del gres porcelánico utilizando un microscopio marca Philips, modelo XL-30.

En las figuras 48, 49, 50 y 51 se pueden visualizar las micrografías de las muestras de gres porcelánico sometidas a temperaturas de cocción de 1050, 1100, 1150 y 1200 °C, respectivamente, utilizando 500 aumentos y electrones retrodispersados.

Analizando estas figuras se puede observar como avanza el grado de sinterización a medida que se incrementa la temperatura de cocción del material. Mientras que en la muestra cocida a 1050 °C (figura 48) se visualiza una microestructura granular y poco densa, en donde, se localizan partículas grandes de anortoclasa a lo largo de toda la pieza, a 1200 °C (figura 51) se observa una microestructura compacta de una matriz

vítrea con incrustaciones de silica y mulita, así como, con ligeras contaminaciones de anatasa.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En las figuras 52 y 53 se puede visualizar el proceso de fusión de la anortoclasa en muestras de gres porcelánico cocidas a 1100 °C utilizando en el microscopio 1000 y 4000 aumentos, respectivamente, y electrones retrodispersados. En la figura 54 y 55 se ilustran los cuellos de sinterización entre bordes de grano en muestras cocidas a 1100 °C utilizando en el microscopio 10000 aumentos y electrones retrodispersados. En la figura 56 se aprecia la formación de la mulita en muestras de gres porcelánico cocidas a 1200 °C utilizando 2500 aumentos en el microscopio, así como, electrones retrodispersados.

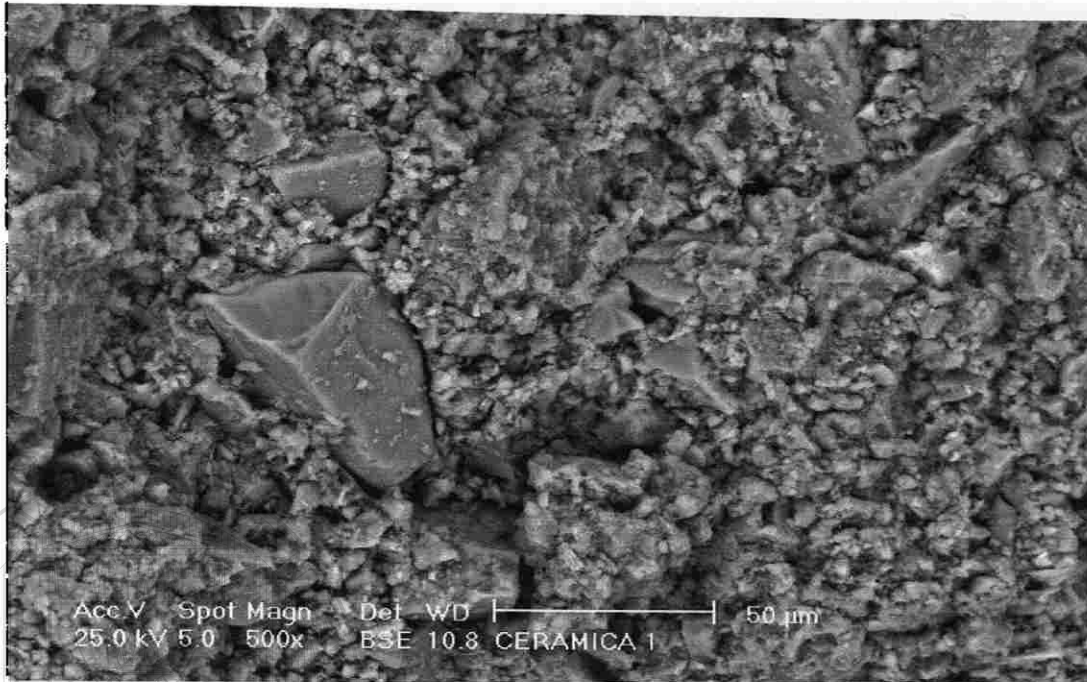


Figura 48. Micrografía del gres porcelánico cocido a 1050 °C.

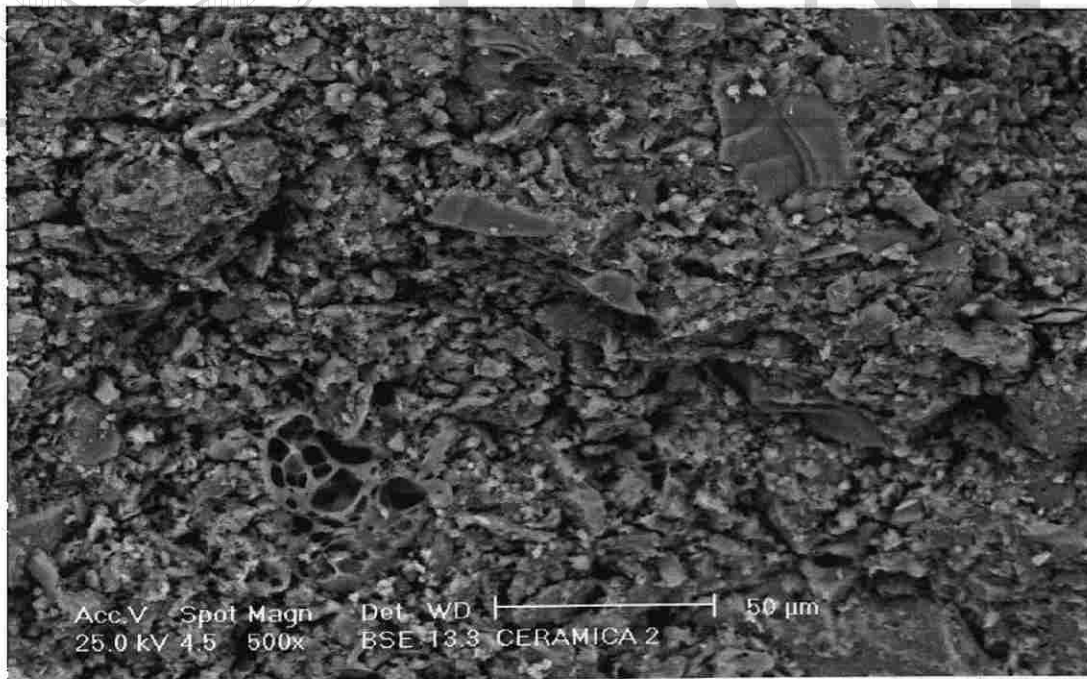


Figura 49. Micrografía del gres porcelánico cocido a 1100 °C.

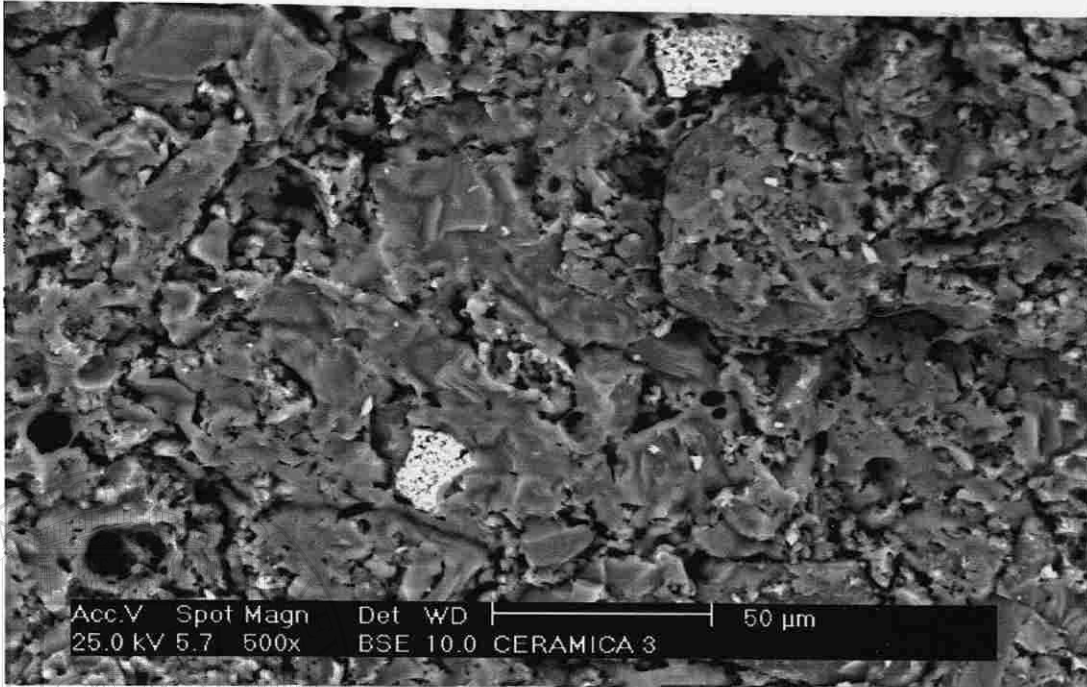


Figura 50. Micrografía del gres porcelánico cocido a 1150 °C.

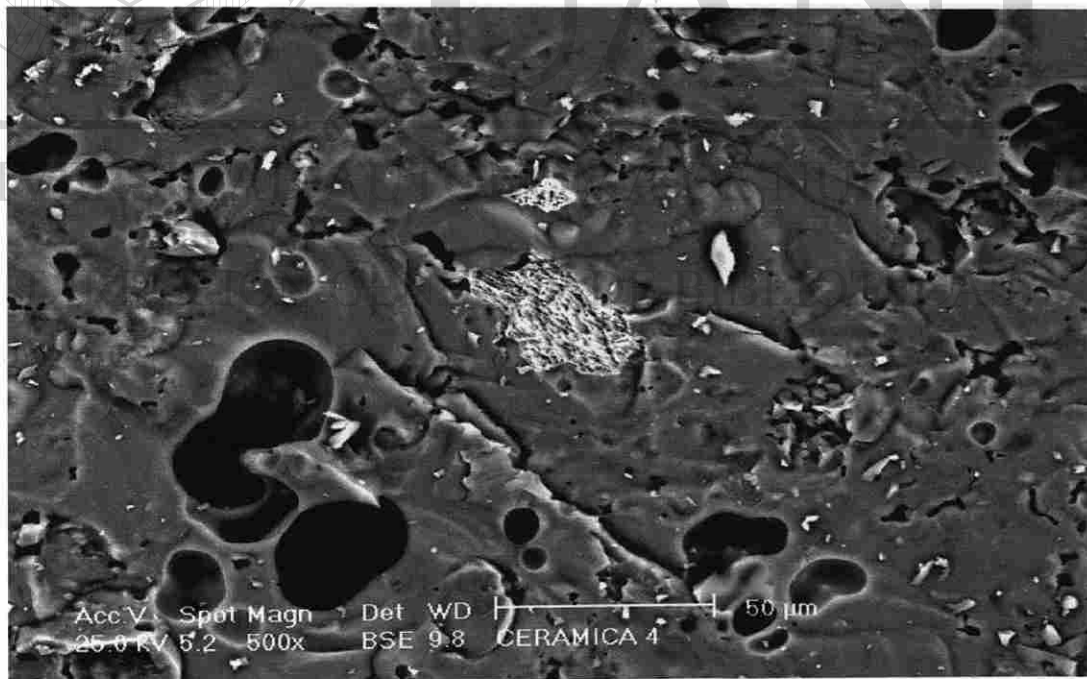


Figura 51. Micrografía del gres porcelánico cocido a 1200 °C.

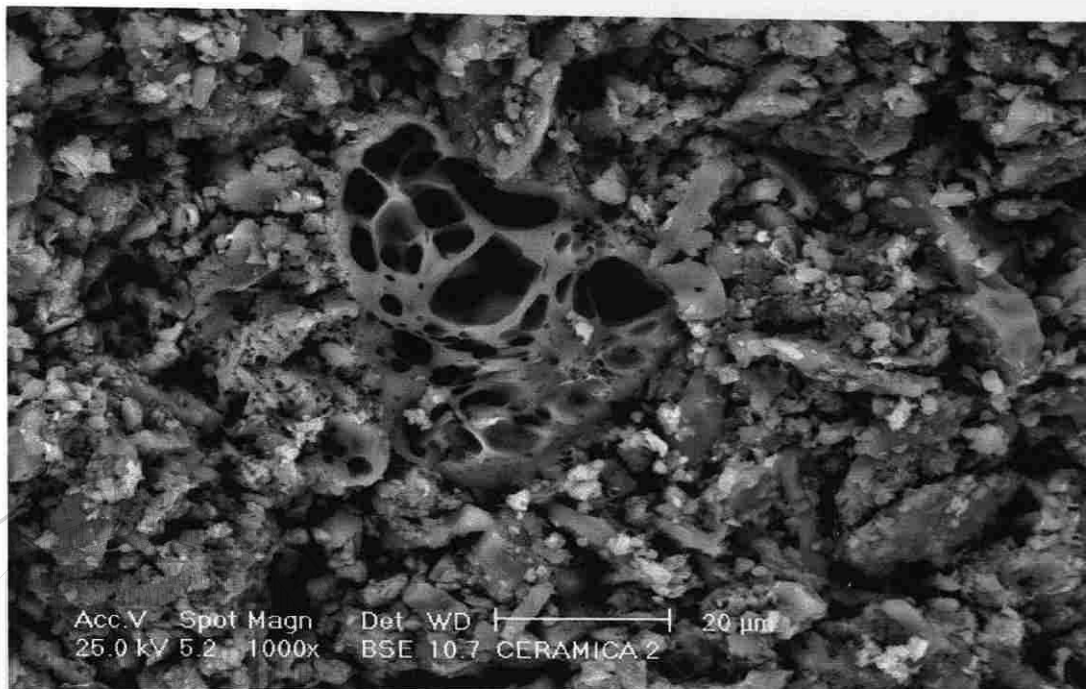


Figura 52. Fusión de la anortoclasa en el gres porcelánico cocido a 1100 °C (1000x).

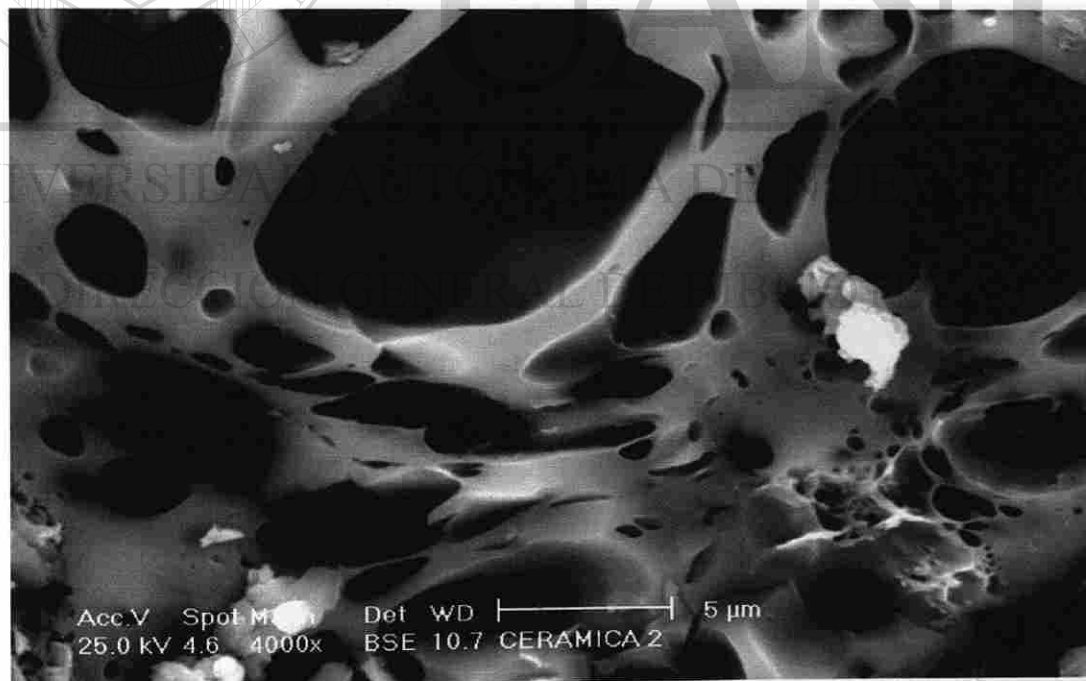


Figura 53. Fusión de la anortoclasa en el gres porcelánico cocido a 1100 °C (4000x).

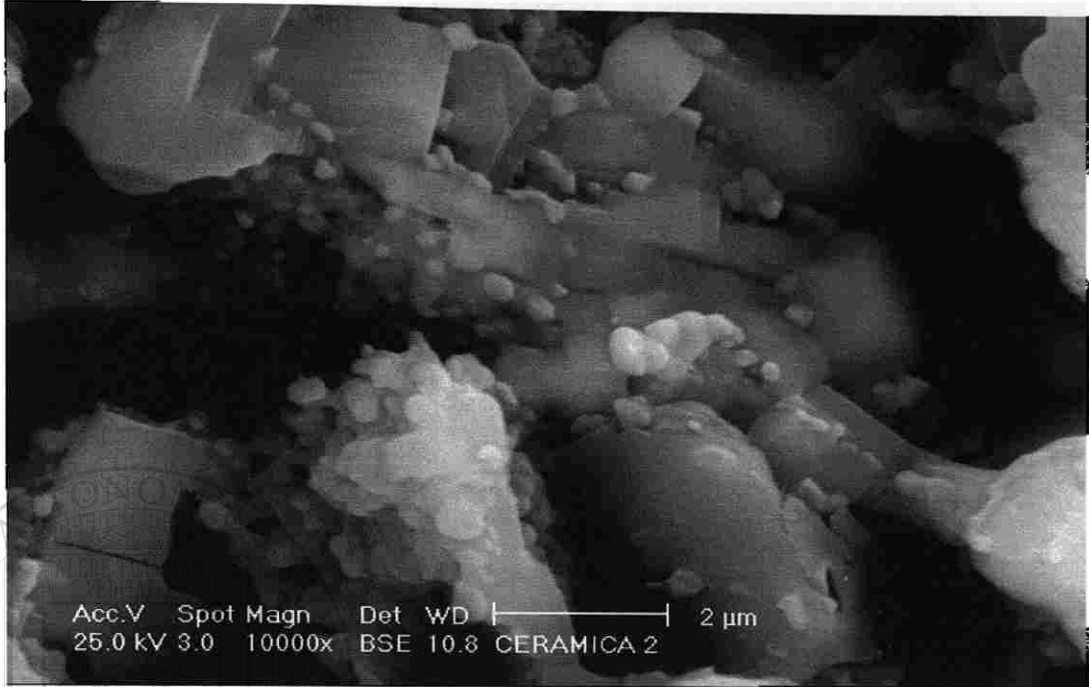


Figura 54. Micrografía de la sinterización del gres porcelánico.

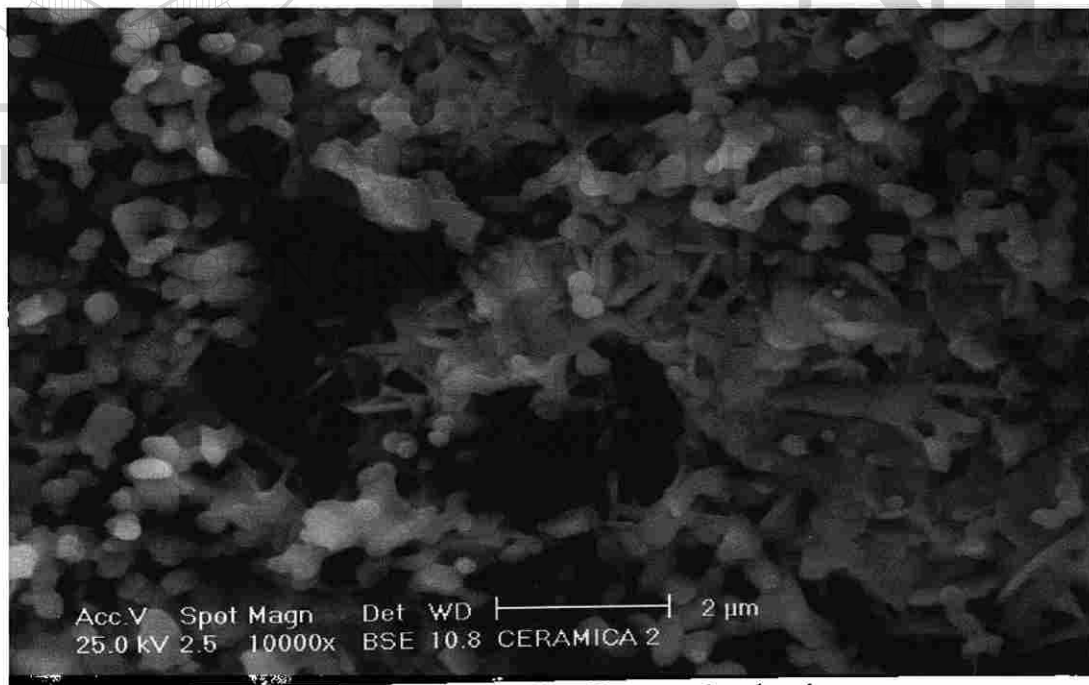


Figura 55. Cuellos de sinterización entre bordes de grano.

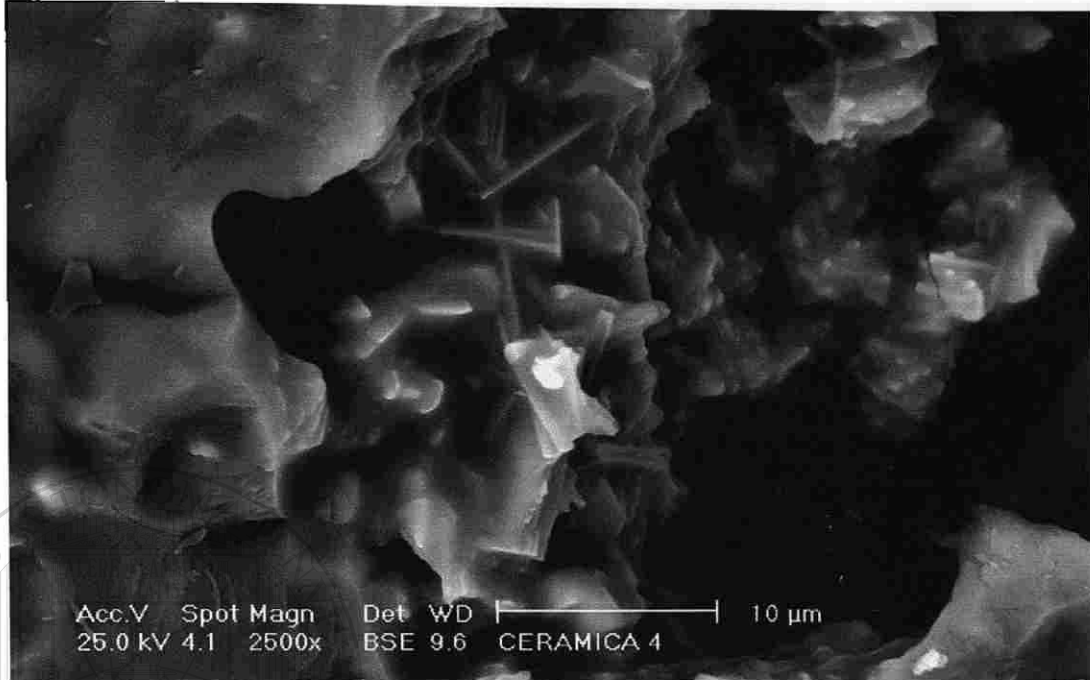


Figura 56. Formación de mulita en muestras de gres porcelánico cocidas a 1200 °C.

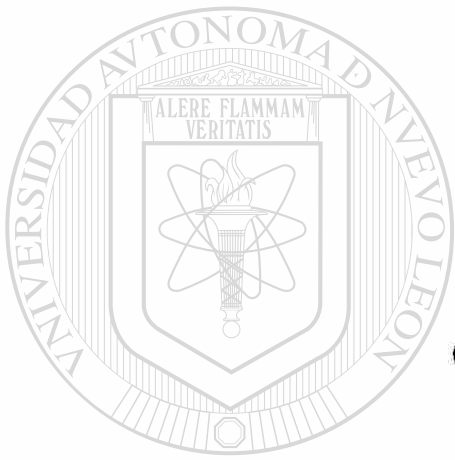


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5. CONCLUSIONES.

A) Las 12 formulaciones desarrolladas y sintetizadas en el presente trabajo caen dentro de la clasificación de gres porcelánico (grupo B1a) según las normas europeas por tener absorciones de agua inferiores al 0.5%. Sin embargo, solo las primeras cuatro cumplen con todos los parámetros reológicos y físicos exigidos por el proceso de fabricación. La diferencia fundamental en el funcionamiento tecnológico de las formulaciones estriba en la distribución de tamaño de partícula y área superficial de las arcillas utilizadas.

B) De las primeras cuatro formulaciones, la GP-3 es la que posee un mayor rango de operación en la etapa de cocción (aproximadamente 50 °C). En las otras formulaciones existe un desfaseamiento entre las zonas de máxima estabilidad de absorción y contracción, lo que ocasionaría complicaciones en el control de estas variables al momento del procesamiento del producto en el horno.

C) La temperatura óptima de cocción de la formulación GP-3 es de 1200 °C con un rango de ± 25 °C. Sin embargo, este valor de temperatura se obtiene cuando la muestra es molida a un residuo inferior al 1% en malla 230 (63 μm), prensada a 180 bar y cocida en un horno de rodillos de laboratorio con un ciclo de 70 minutos. Es necesario efectuar una prueba industrial en el proceso de fabricación para encontrar las condiciones óptimas de operación reales en la etapa de cocido.

D) Por medio de la técnica de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial / termogravimétrico confirmamos la existencia de tres procesos que ocurren durante la sinterización del gres porcelánico:

* 500 – 600 °C.- Pérdida del agua de estructura o de constitución de la caolinita para dar lugar a la formación de la metacaolinita.

* 980 °C (aproximadamente).- Reacomodo de los iones oxígeno en la estructura de la metacaolinita originando la aparición de una espinela aluminio – silicio.

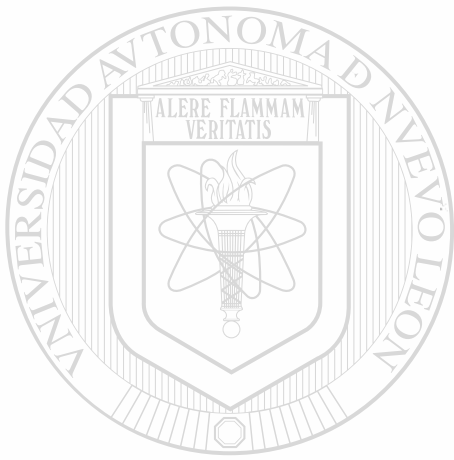
* 1200 °C (aproximadamente).- Formación de la mulita a partir de la espinela aluminio – silicio.

E) Por medio de la técnica de difracción de rayos X y dilatometría confirmamos que aproximadamente a los 1000 °C comienza el proceso de fusión de la anortoclasa, hecho que cataliza la sinterización y densificación del material. Así mismo, el

coeficiente lineal de expansión térmica del gres porcelánico calculado por dilatometría ($52.05 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$) cumple con lo estipulado en las normas europeas.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

F) A los 1200 °C tenemos una microestructura densa y compacta en el gres porcelánico formada de una matriz vítrea con incrustaciones uniformemente distribuidas de sílica y mulita, lo cual, incrementa de manera considerable las propiedades mecánicas del material. Así mismo, al tener el gres porcelánico un alto grado de sinterización y una baja porosidad abierta, le permite ser resistente a los ataques químicos, al congelamiento y al choque térmico.



REFERENCIAS

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

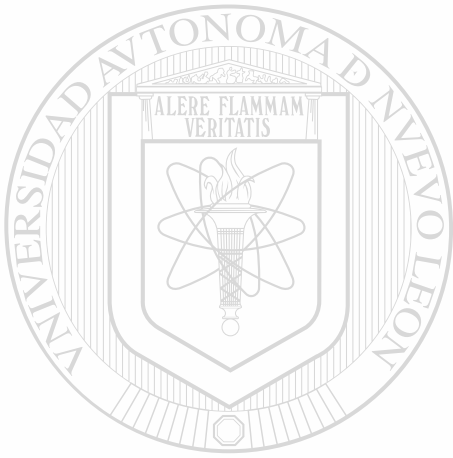
®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

REFERENCIAS:

1. Ceramic Tile Institute, "Ceramic tile institute's tile manual", (1991).
2. Sacmi, Tecnología de fabricación de azulejos, (1986).
3. Brusa, A., "Características, prestaciones y tecnología de producción de pavimento gresificado, no esmaltado, con efecto granito (gres porcelánico)", Técnica Cerámica, 159, 562-573, (1987).
4. Palmonari, C., "Porcelain Stoneware", (1989).
5. Sezzi, G., "The growth of porcelain tiles", Ceramic World Review, 11, 66-69, (1994).
6. Biffi, G., "The porcelain stoneware market in Europe: development and future forecasts", International Ceramics Journal, 12, 27-33, (1998).
7. Corma, P., "La previsible fabricación del gres porcelánico en España", Cerámica Información, 255, 40-42, (1999)
8. Sezzi, G., "Porcelain tile output continues to rise", Ceramic World Review, 32, 66-73, (1999).
9. Manfredini, T., Pellacani G. C., Romagnoli, M., "Porcelainized stoneware tile", American Ceramic Society Bulletin, 5, 76-79, (1995).
10. Singer, F., Singer, S., "Cerámica Industrial", (1976).
11. Brusa, A., Contoli, L, Dardi, M., "Gres porcelánico fino", Cerámica Información, 204, 17-26, (1994).
12. Escardino, A., Amoros, J.L., Enrique, J.E., "Estudio de pastas de gres para pavimentos", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1, 17-24, (1981).
13. Viola, C., Tabakovik, B., "¿Porcelánico o Porcelana? evolución y optimización en la tecnología cerámica del pavimento de alta sinterización", Cerámica Información, 202, 14-19, (1994).
14. Chakravorty, A.K., Ghosh, D.K., "Kaolinite-mullite reaction series: the development and significance of a binary aluminosilicate phase", Journal of the American Ceramic Society, 74, 1401-1406, (1991).
15. Bowen, N.L., Greig, J.W., "The system: $Al_2O_3-SiO_2$ ", Journal of the American Ceramic Society, 7, 238-254, (1924).

16. Dondi, M., Ercolani, G., Melandri, C., Mingazzini, C., Marsigli, M., "The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties", *Interceram*, 48, 75-83, (1999).
17. Settembre, D., "Gresificación y microestructura en pastas de gres procelánico", *Cerámica Información*, 246, 11-18, (1998).
18. Scocca, F., "Técnicas de decoración y esmaltado del gres procelánico", *Cerámica Información*, 255, 49-57, (1999).



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

