

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

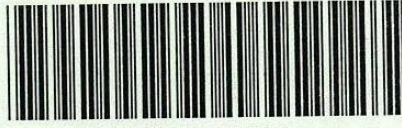
TM

Z5521

FCQ

2000

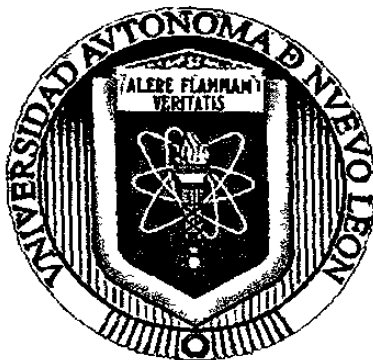
C8



1020136708

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN GRES PORCELÁNICO

Por

JAVIER CUÉLLAR LOZANO

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

Septiembre, 2000

TM
ZSS21
TCQ
2000
C8

0141-22960



FONDO
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

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 CARIÑO Y TERNURA.

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

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

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

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

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-feldespató-sílica.....	16
Fig. 4	Ejemplo de un diagrama de gresificación de un soporte de gres (grupo BIb).....	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

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

RESUMEN

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.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

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.

Más 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.

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
	$A \leq 3\%$		$3\% < A \leq 6\%$	$6\% < A \leq 10\%$	$A > 10\%$
A	GRUPO AI		GRUPO AIIa	GRUPO AIIb	GRUPO AIII
B	GRUPO BIa $A < 0.5\%$	GRUPO BIb $0.5\% \leq A \leq 3\%$	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 determinada.

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.

CARACTERISTICA	ESTÁNDAR	VALOR REQUERIDO			
		BI	BIJa	BIJb	BIJc
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.

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 compite

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.

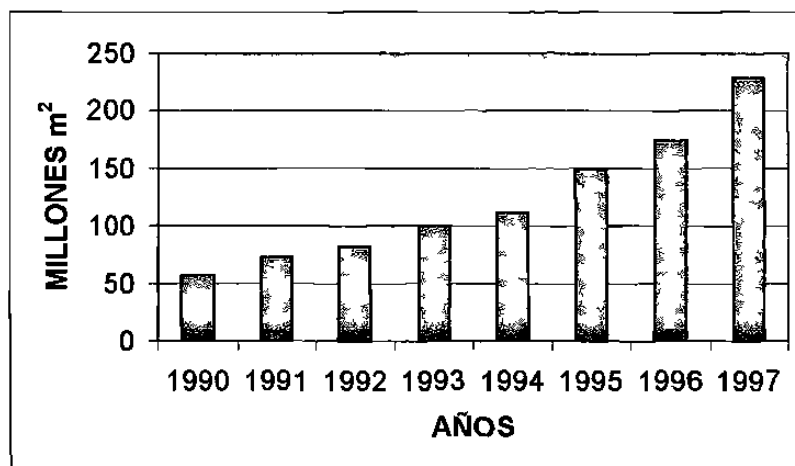


Figura 1. Evolución de la producción mundial de gres porcelánico⁷.

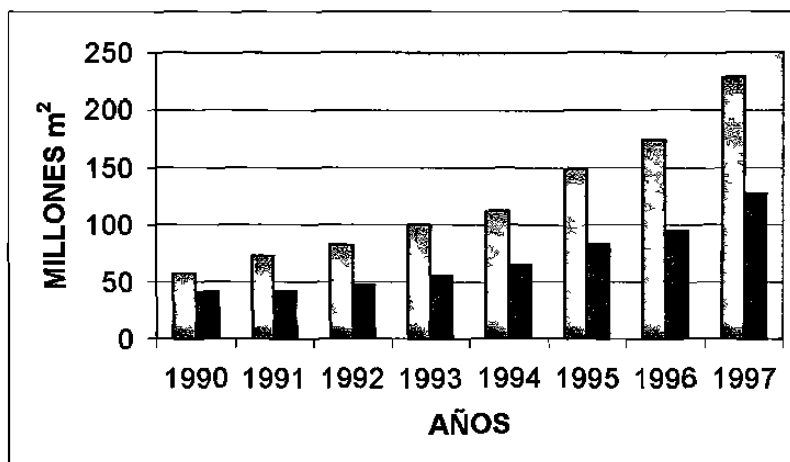


Figura 2. Evolución de la producción mundial y en Italia de gres porcelánico⁷.

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 está 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.

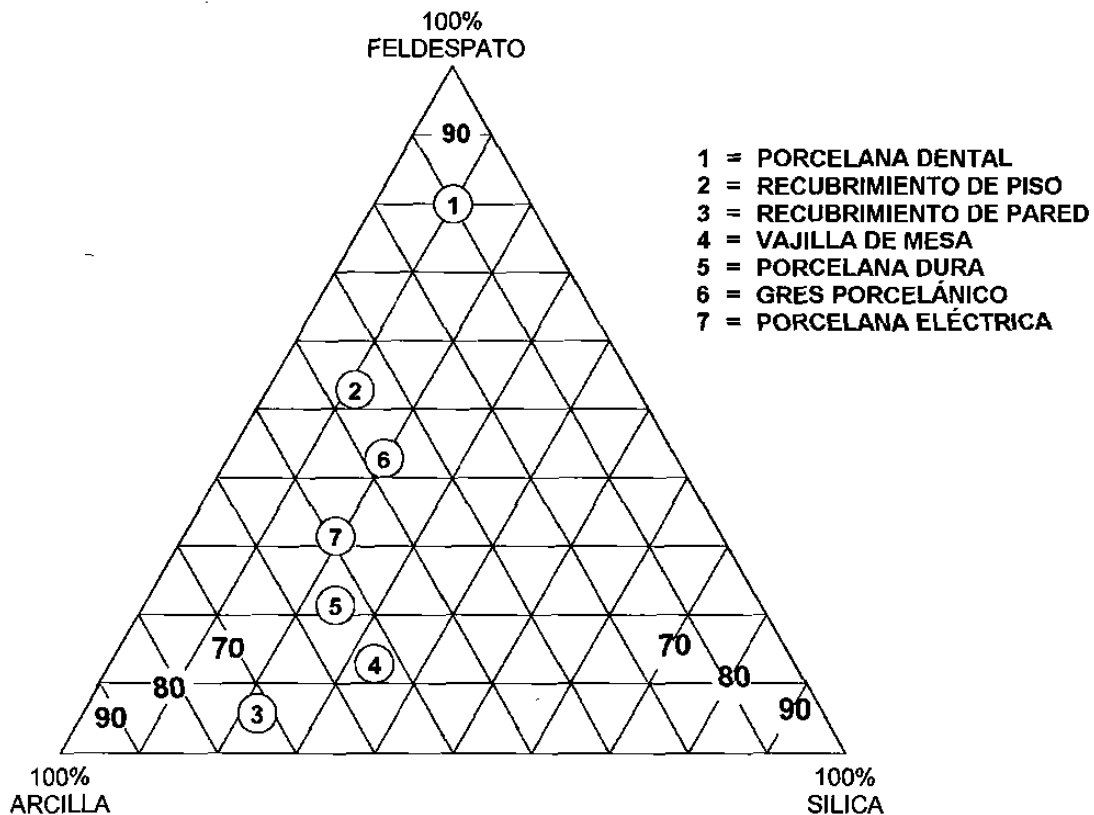


Figura 3. Diagrama ternario arcilla – feldespato – silica¹⁰.

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.

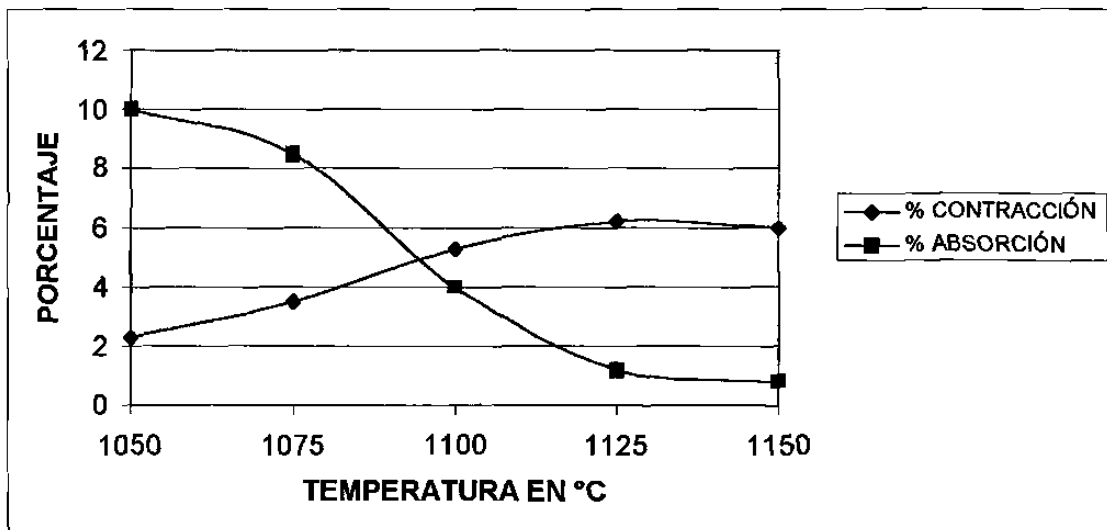


Figura 4. Ejemplo de una diagrama de gresificación de un soporte de gres (grupo BIb).

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.

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

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.

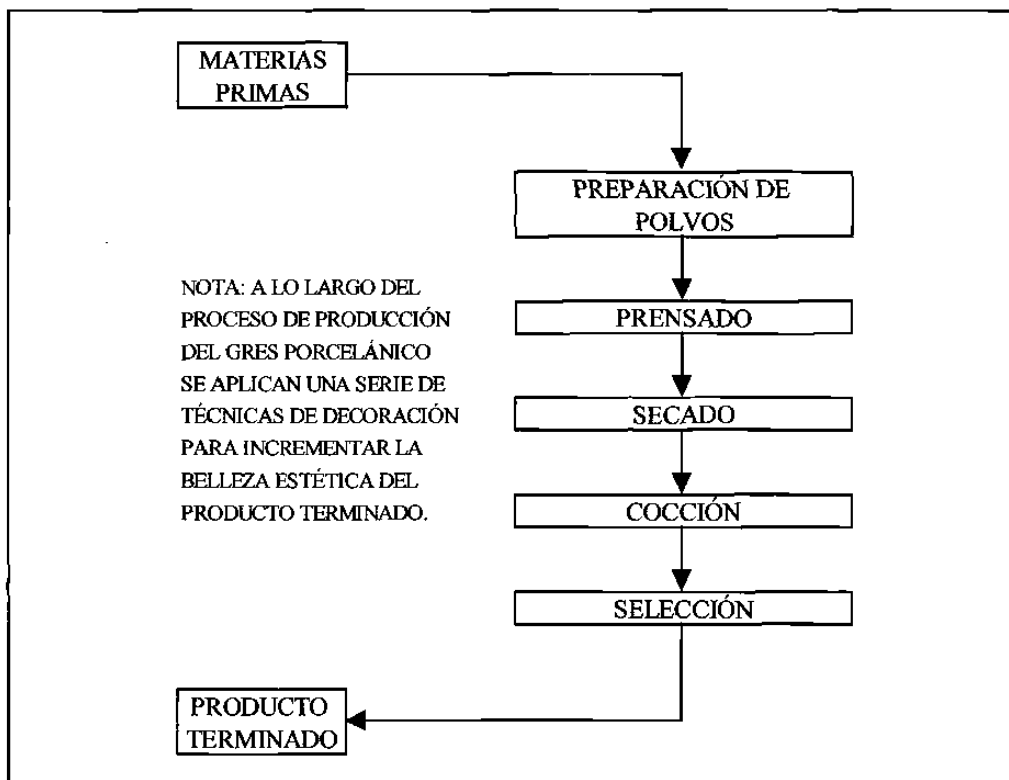


Figura 5. Ciclo de producción del gres porcelánico.

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.

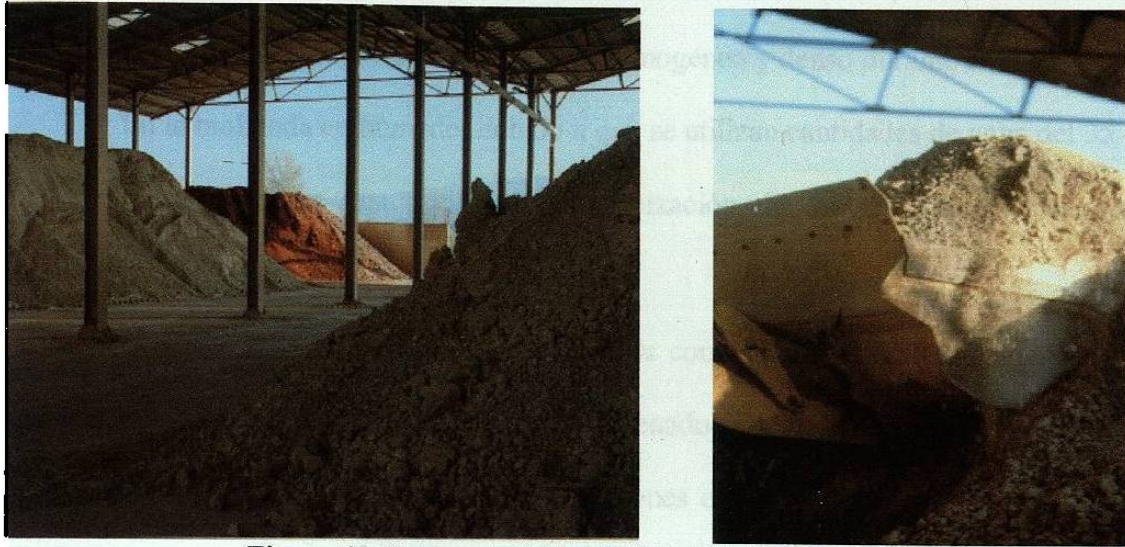


Figura 6. Almacenamiento de las materias primas.

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.

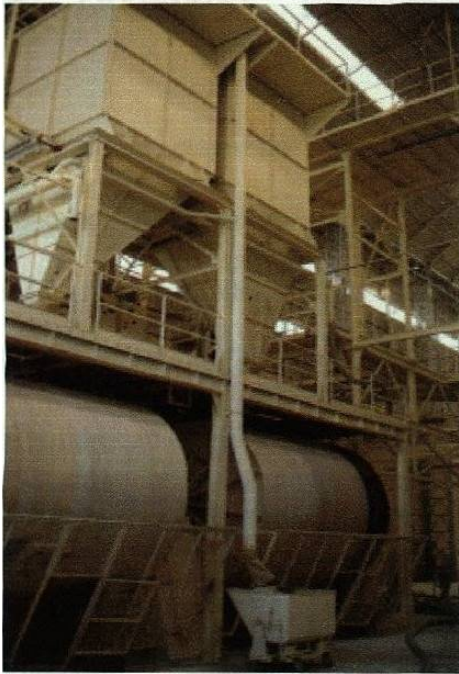


Figura 7. Molinos de bolas.

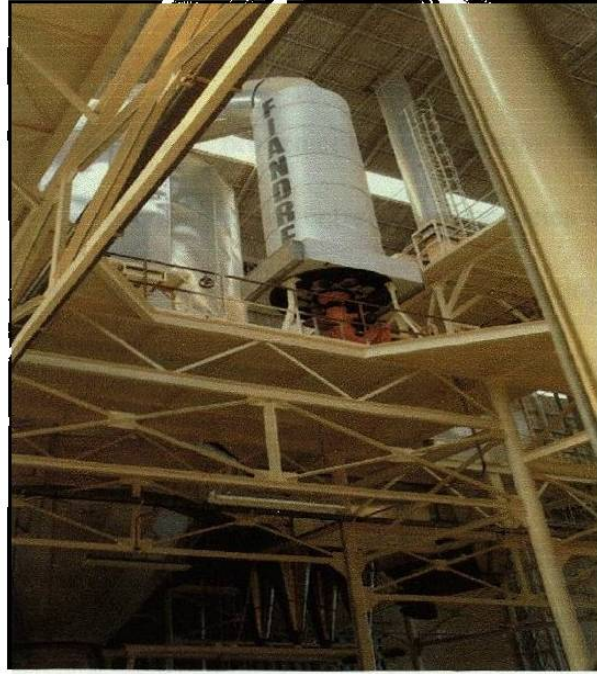


Figura 8. Secador por aspersión.

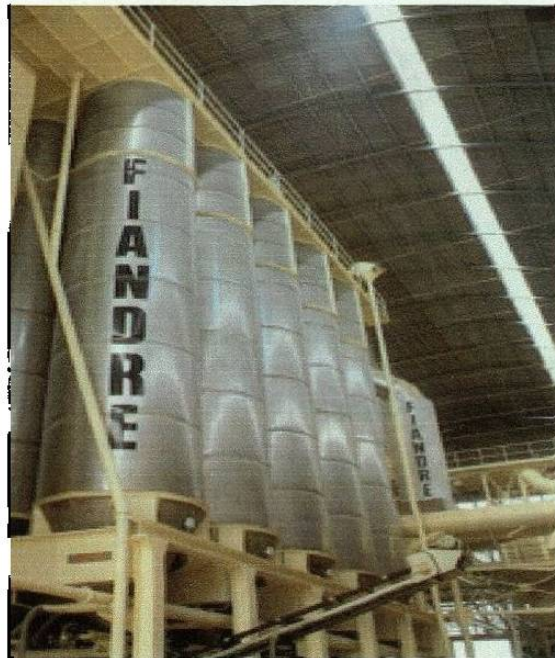


Figura 9. Silos de almacenamiento.

Figura 10. Prensa hidráulica.

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.

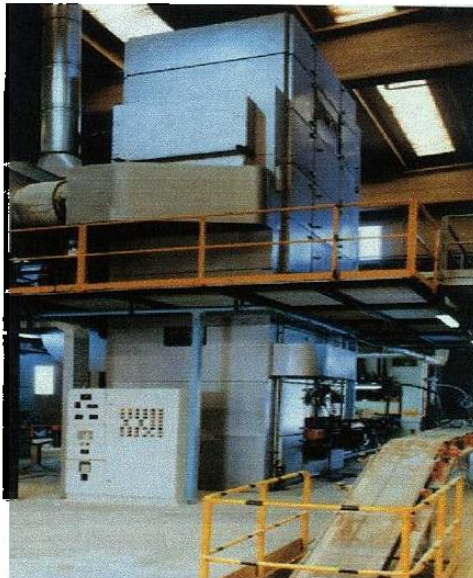


Figura 11. Secador vertical.

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).

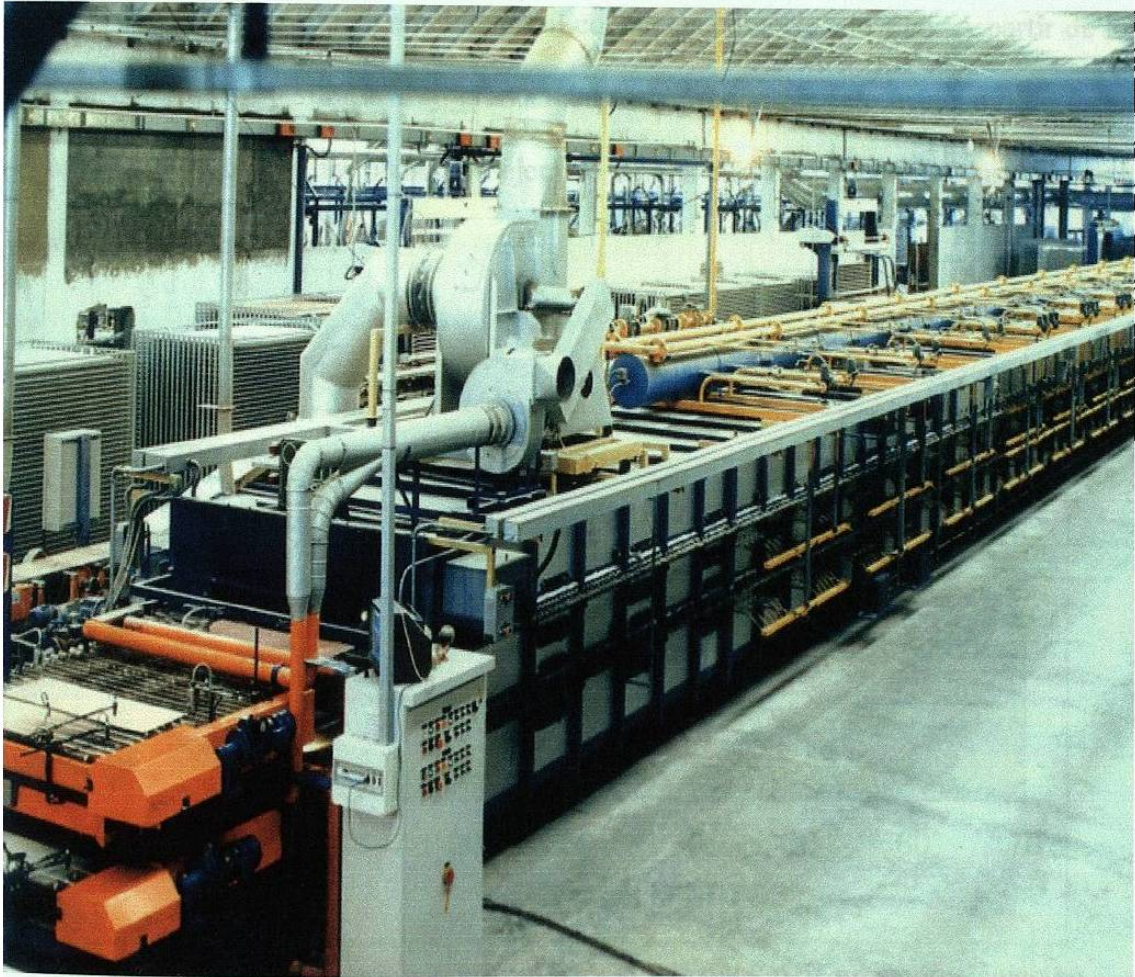


Figura 12. Horno de rodillos utilizado en la cocción del gres porcelánico.

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.

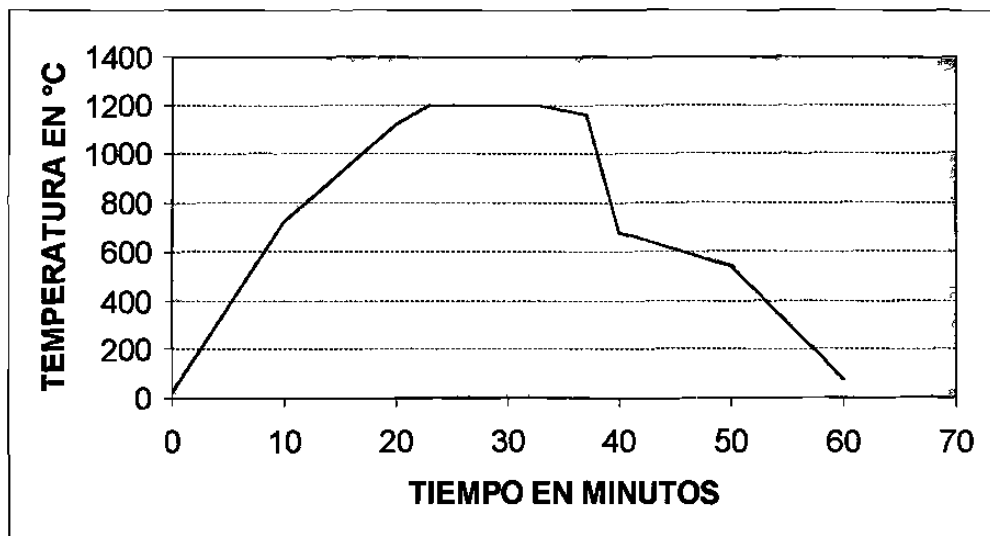


Figura 13. Curva de cocción industrial para la fabricación de gres porcelánico no esmaltado

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.

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.

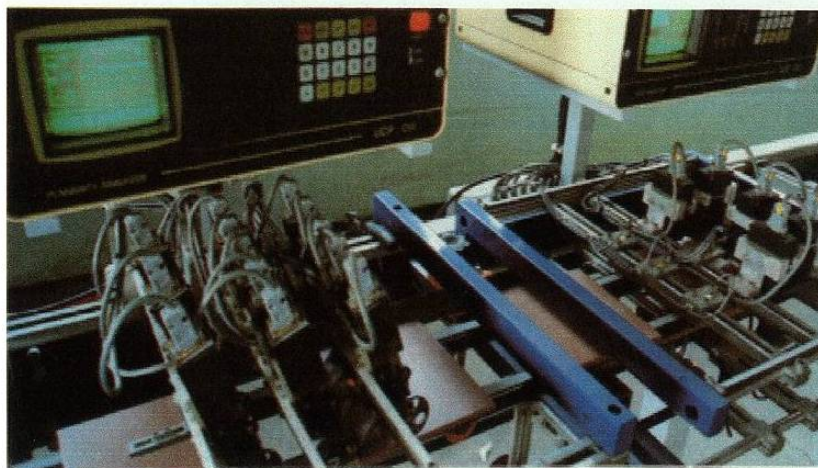


Figura 14. Máquina clasificadora.

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.

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.

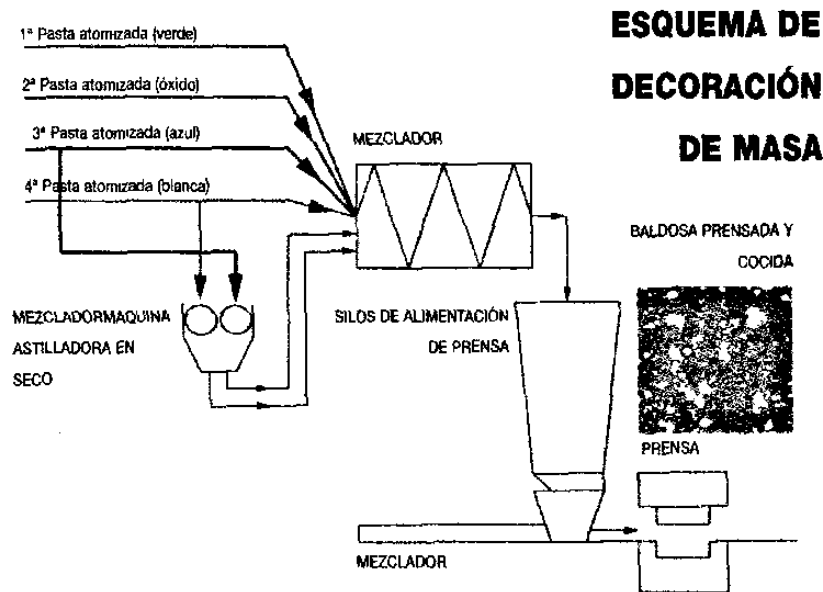


Figura 15. Esquema de decoración de la masa.



Figura 16. Esquema de decoración penetrante.

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.

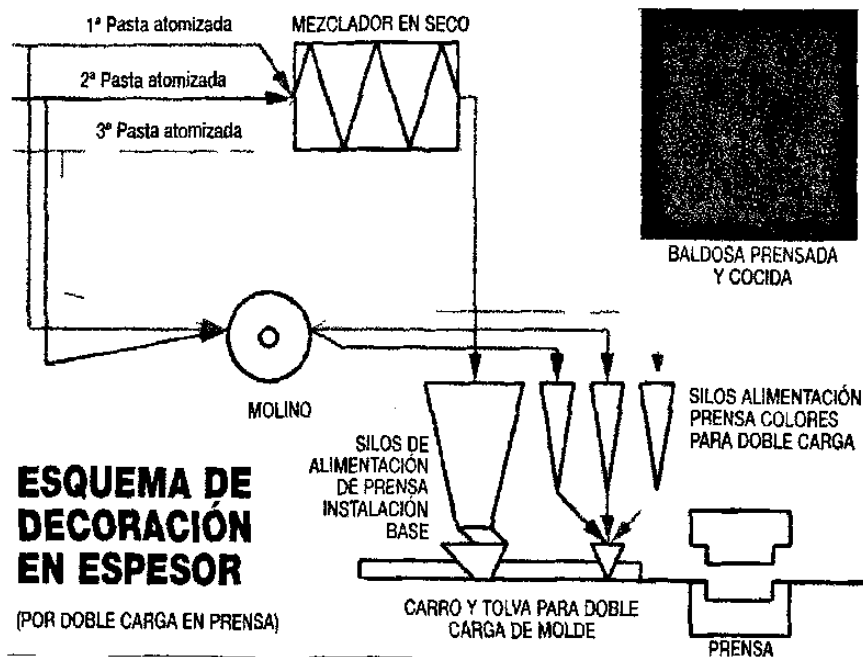


Figura 17. Esquema de decoración de la masa en superficie.

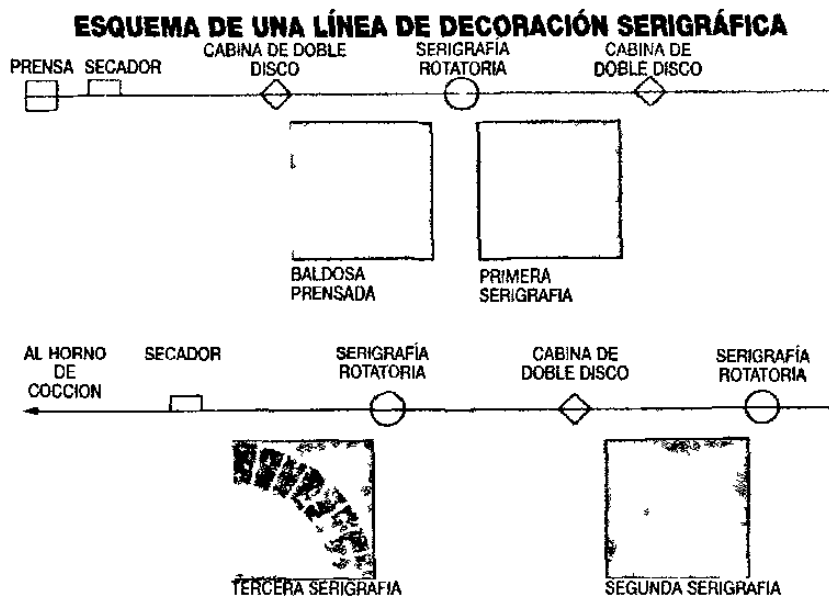


Figura 18. Esquema de decoración con serigrafía superficial.

Decoración mediante calcomanía (ver figura 19).- Esta innovadora técnica confiere al gres porcelánico características estéticas únicas en su género 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).

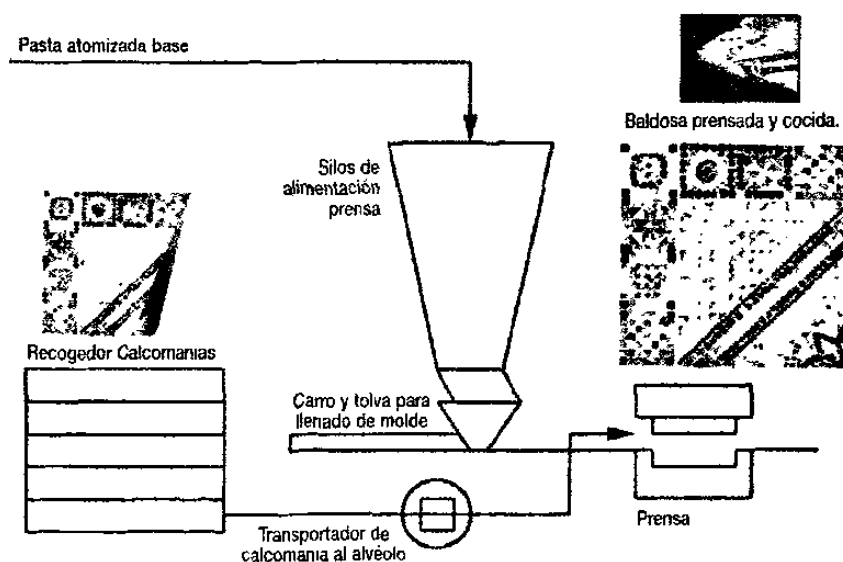


Figura 19. Esquema de decoración mediante calcomanía.

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.

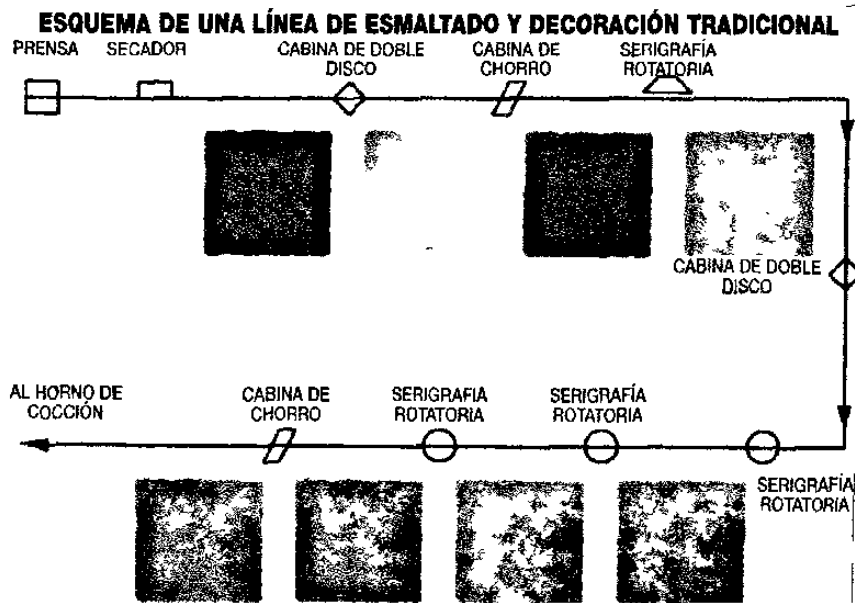


Figura 20. Esquema de esmaltado y decoración tradicional.

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.

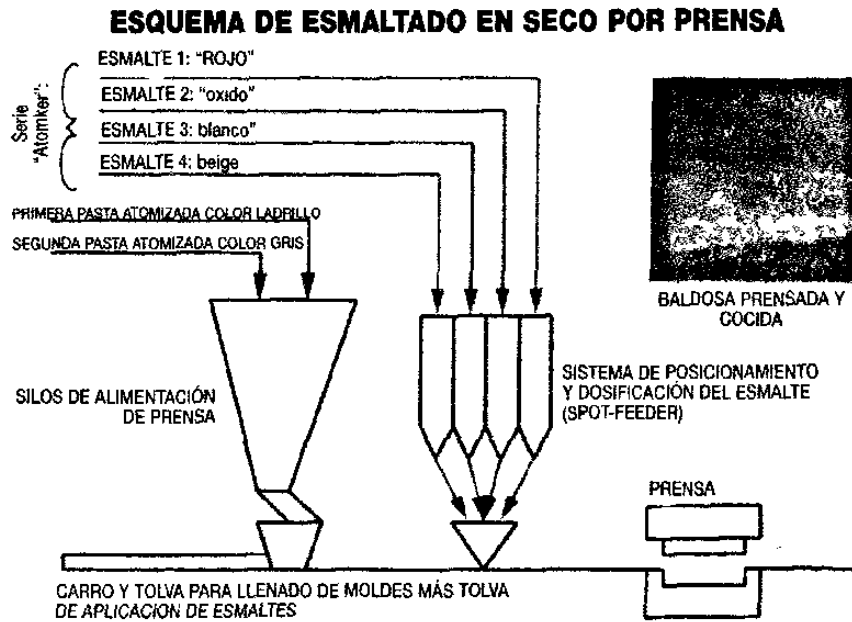


Figura 21. Esquema de esmaltado en seco por prensa.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTACIÓN