

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.

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 Gabbrielli, 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 Tecnochimica, 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.

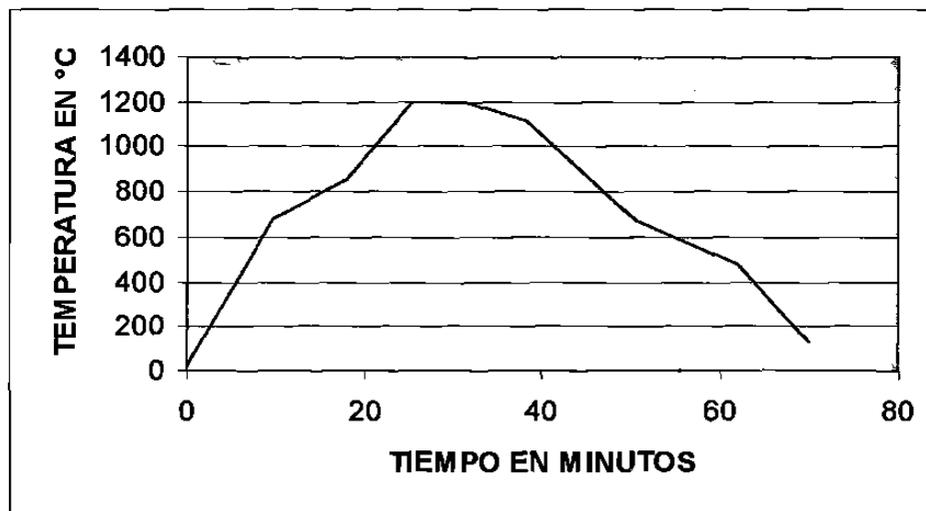


Figura 22. Curva de cocción del gres porcelánico.

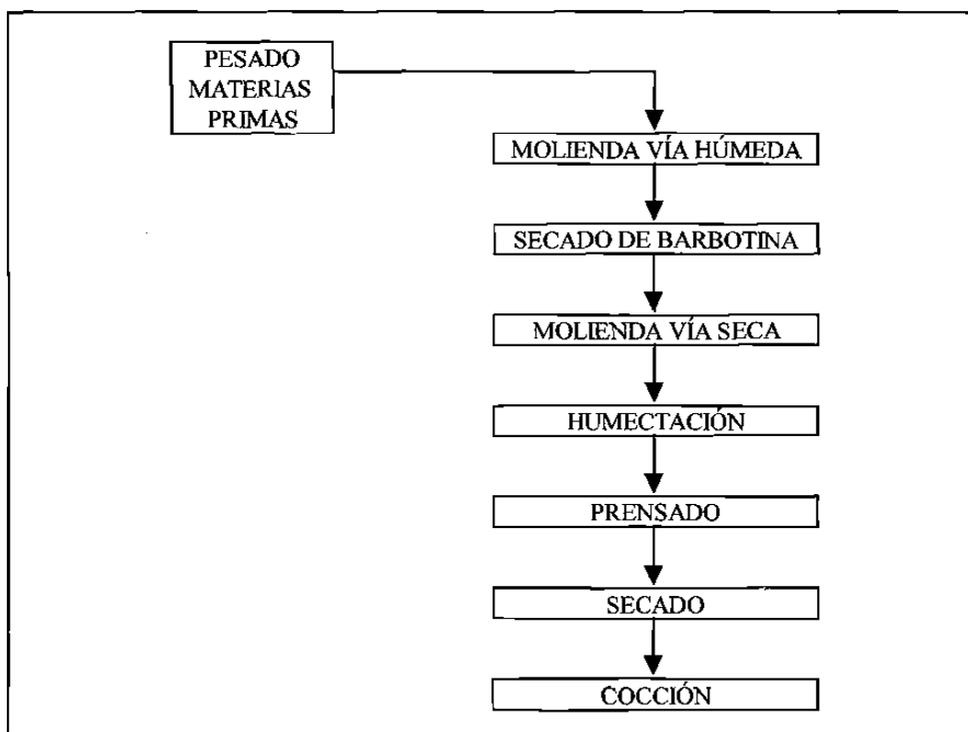


Figura 23. Método de síntesis.

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 aspersion 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 Gabbrielli, 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/mm^2

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 varia 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.

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 microscopia 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.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

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

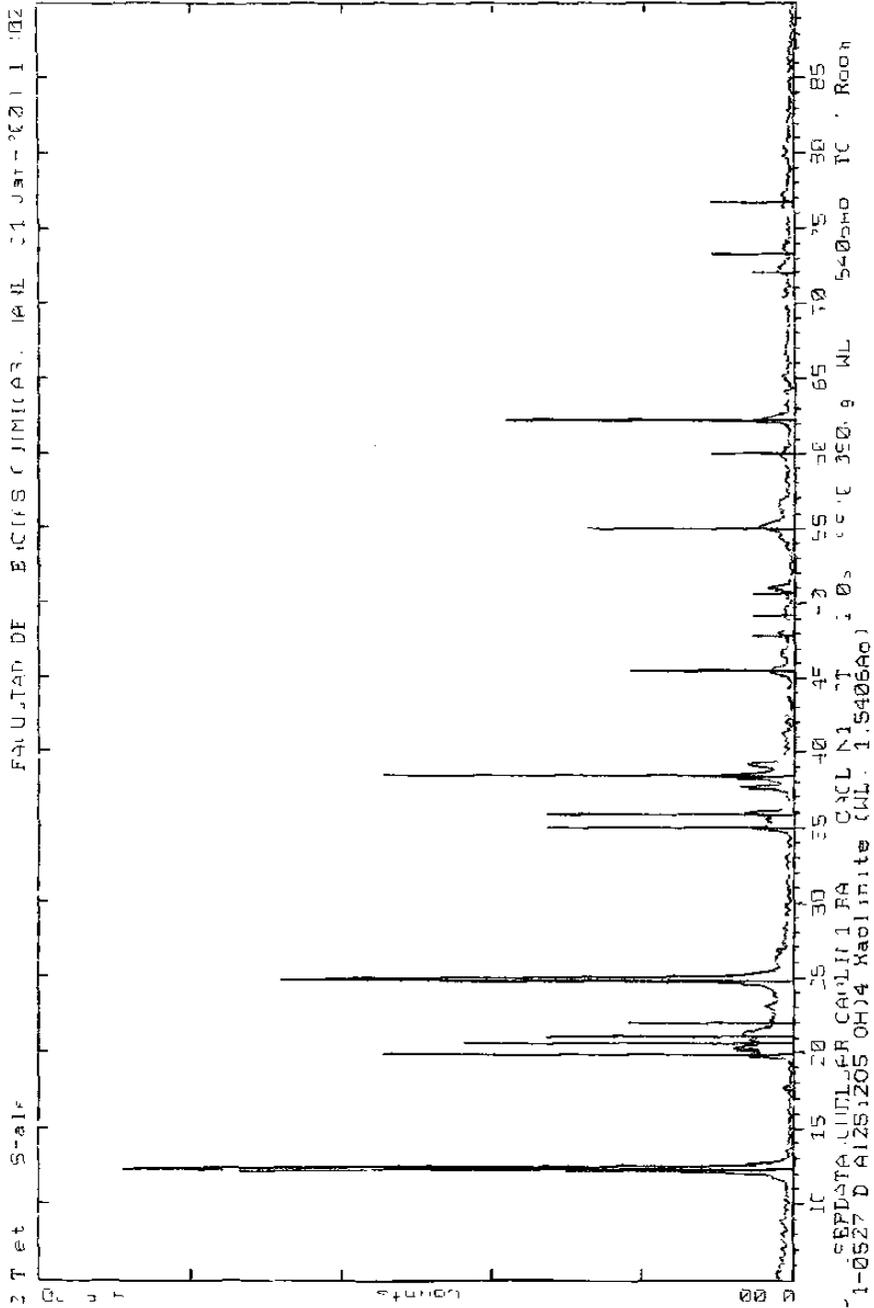


Figura 24. Difractograma del Caolin I

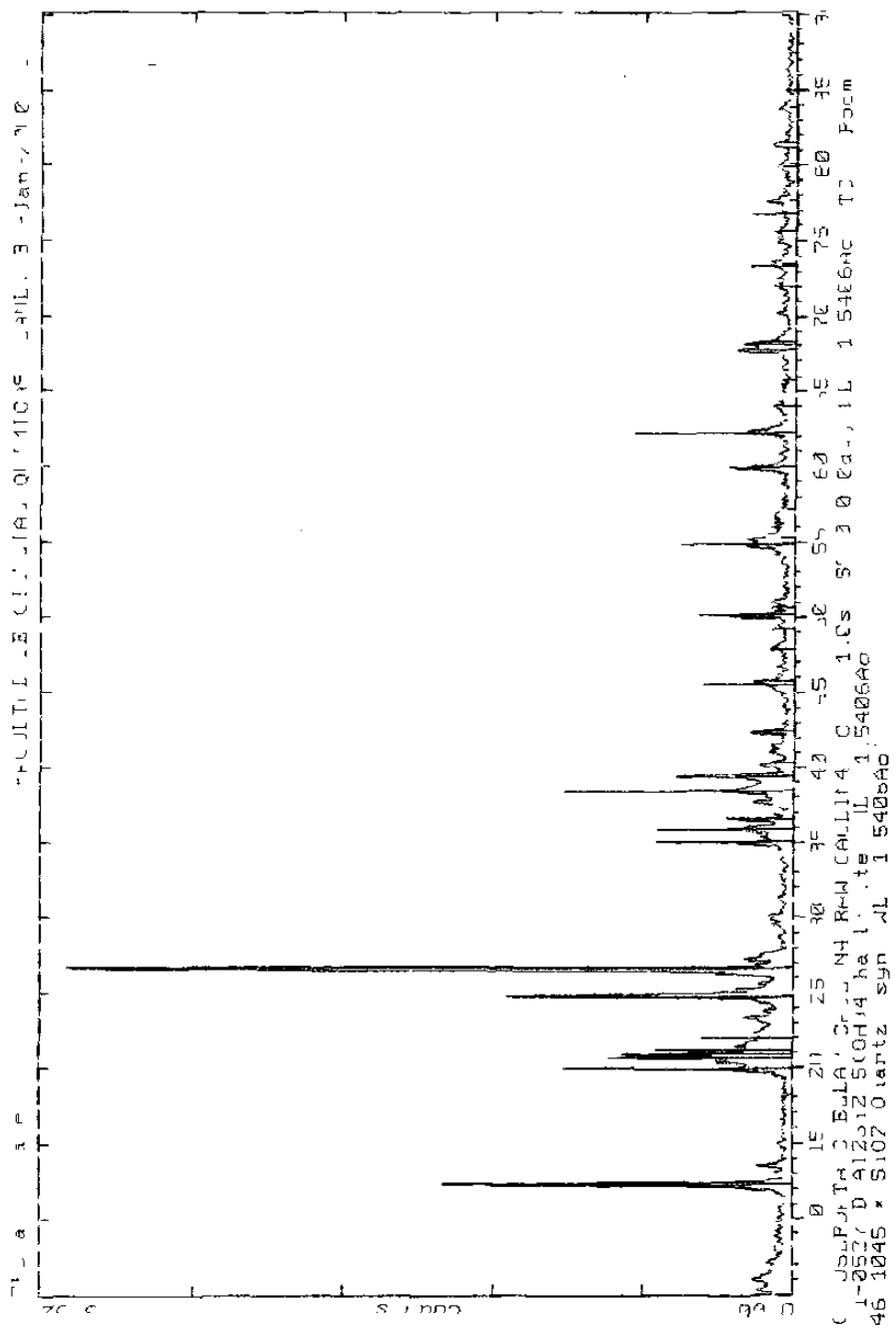


Figura 27 Difractograma del Caolín 4

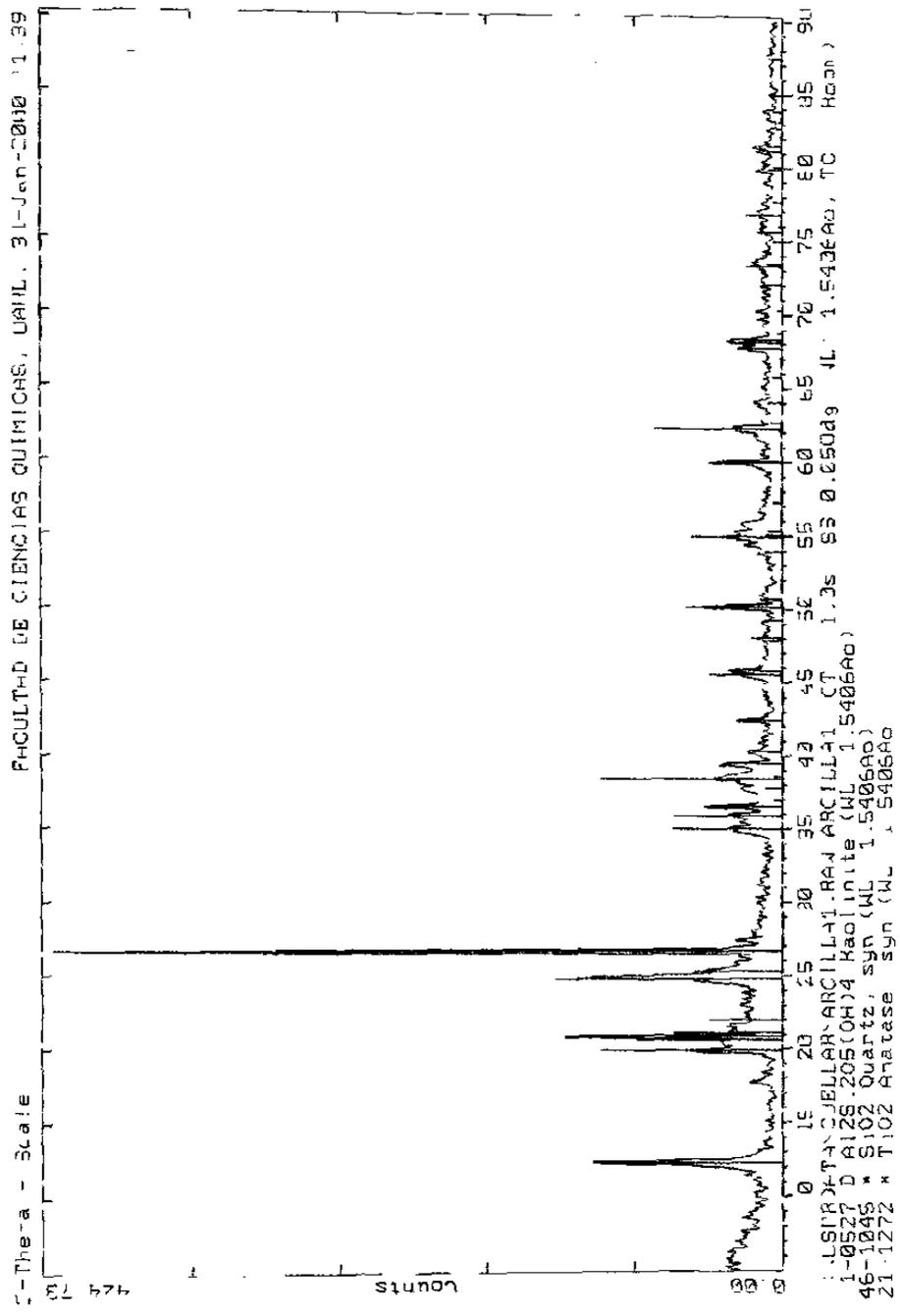


Figura 28 Difractograma de la Arcilla 1

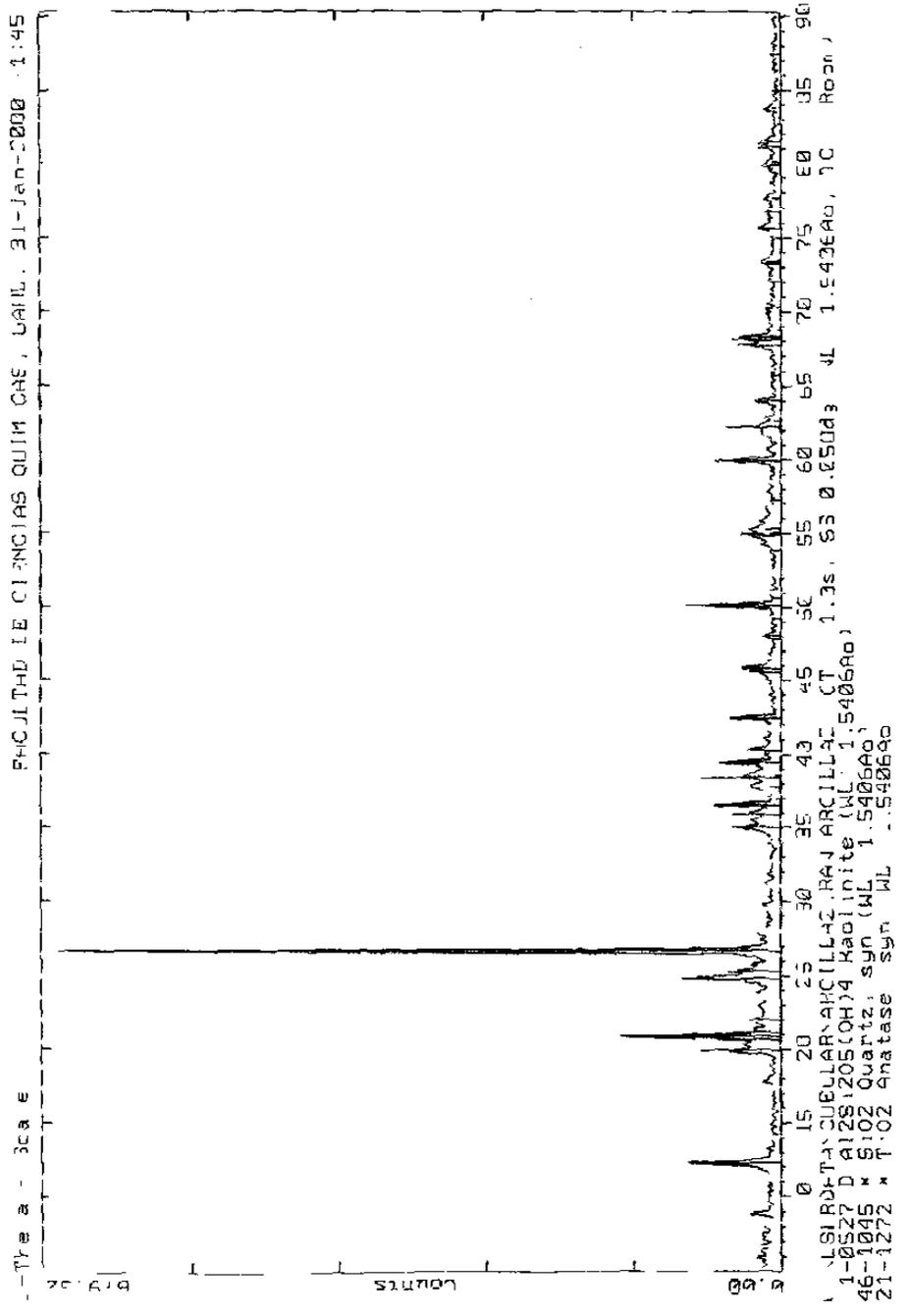


Figura 29 Difractograma de la Arcilla 2

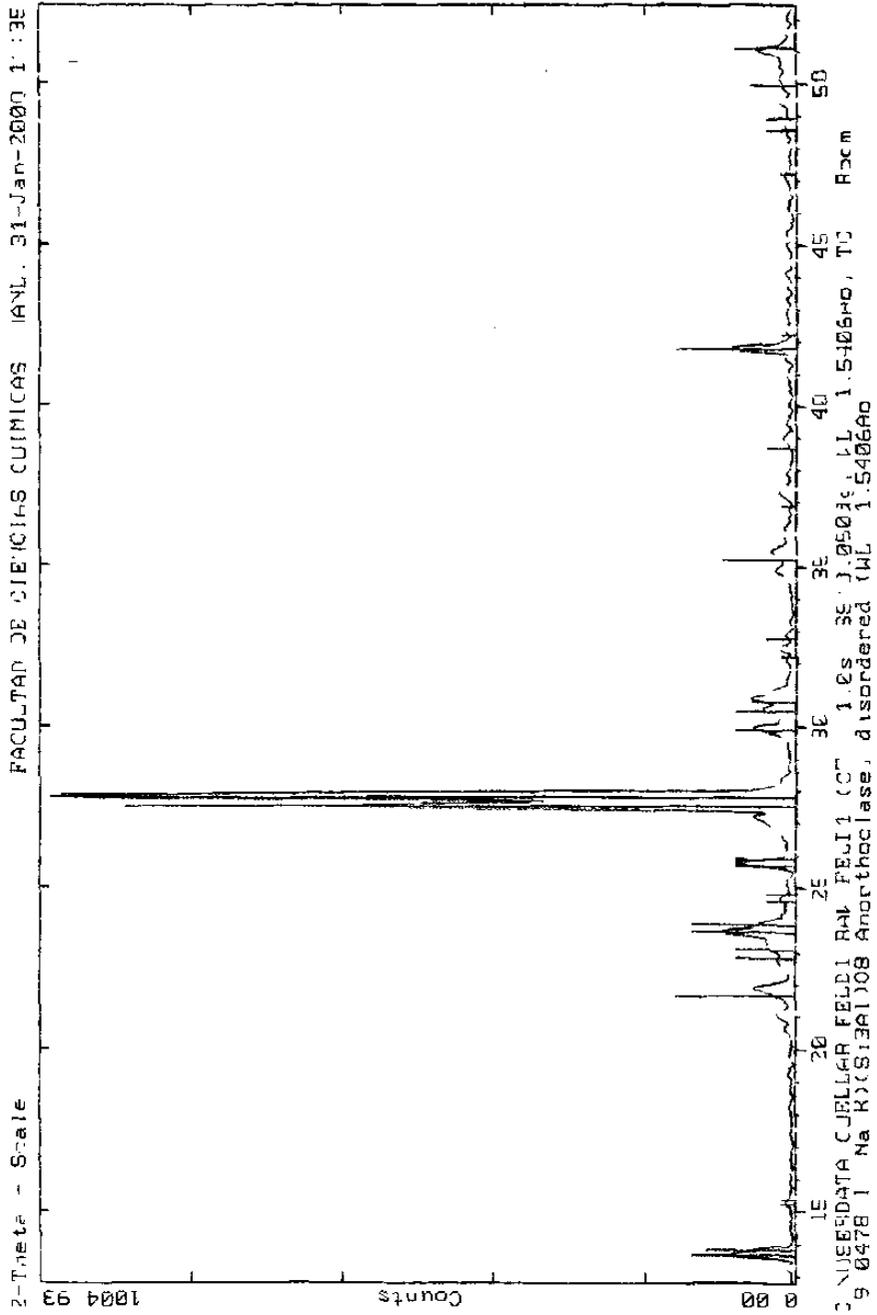


Figura 31 Difractograma del Feldespato I

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 comunmente 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 piropásticas a la temperatura de sinterización de 1200 °C. Las deformaciones piropásticas 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 piropástica 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.

FORMULACIÓN	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.

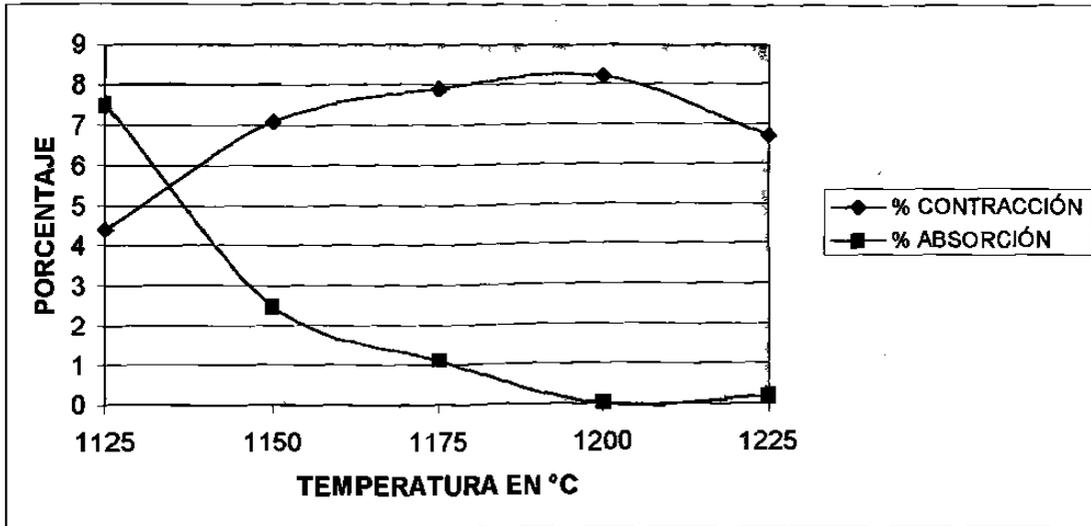


Figura 32. Curva de gresificación de la formulación GP-1.

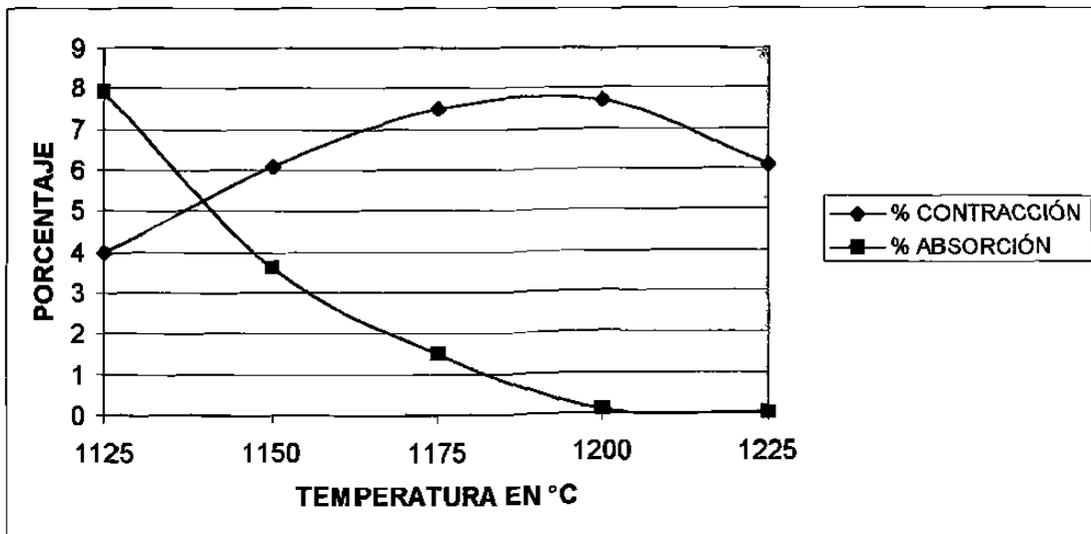


Figura 33. Curva de gresificación de la formulación GP-2.

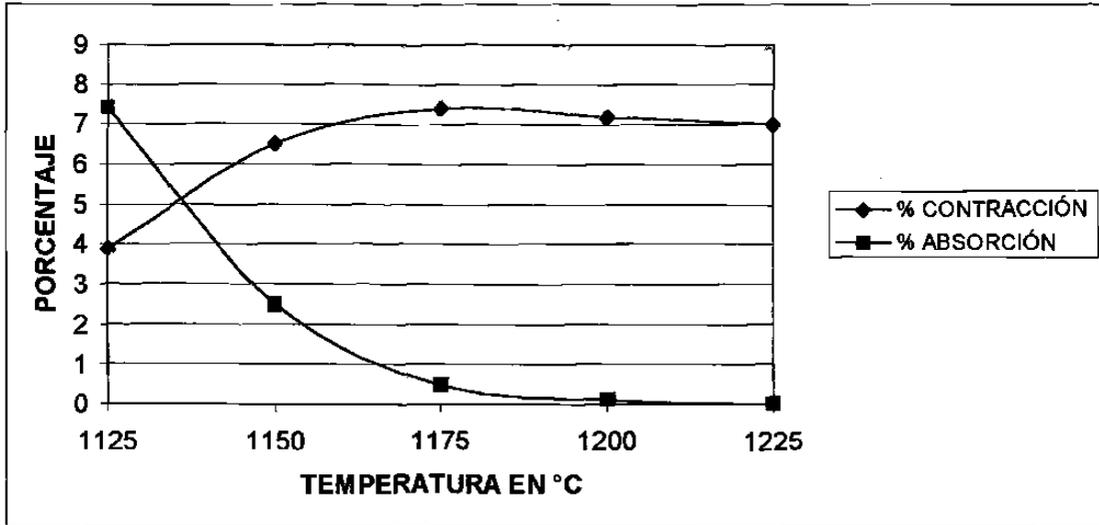


Figura 34. Curva de gresificación de la formulación GP-3.

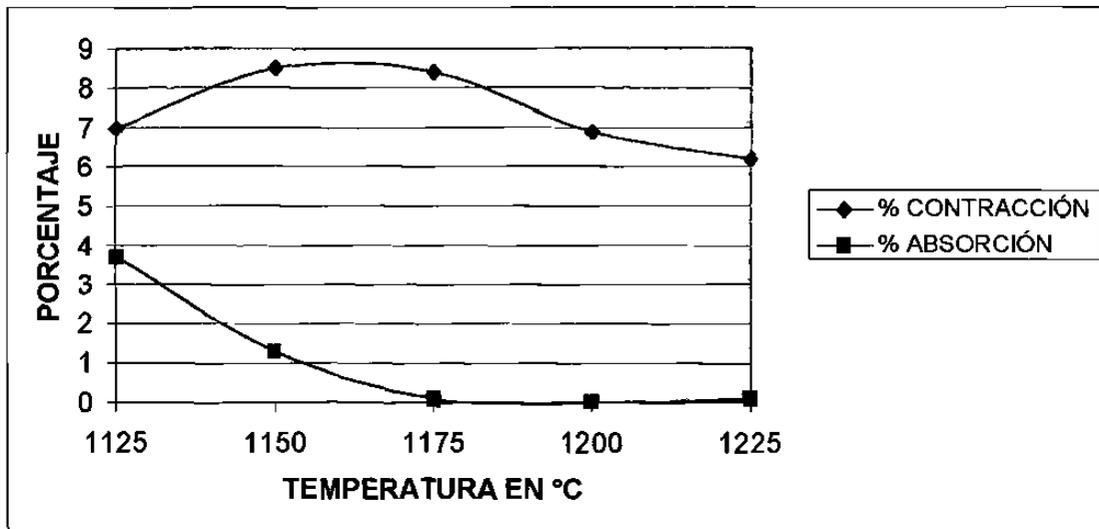


Figura 35. Curva de gresificación de la formulación GP-4.

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 sílica 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.

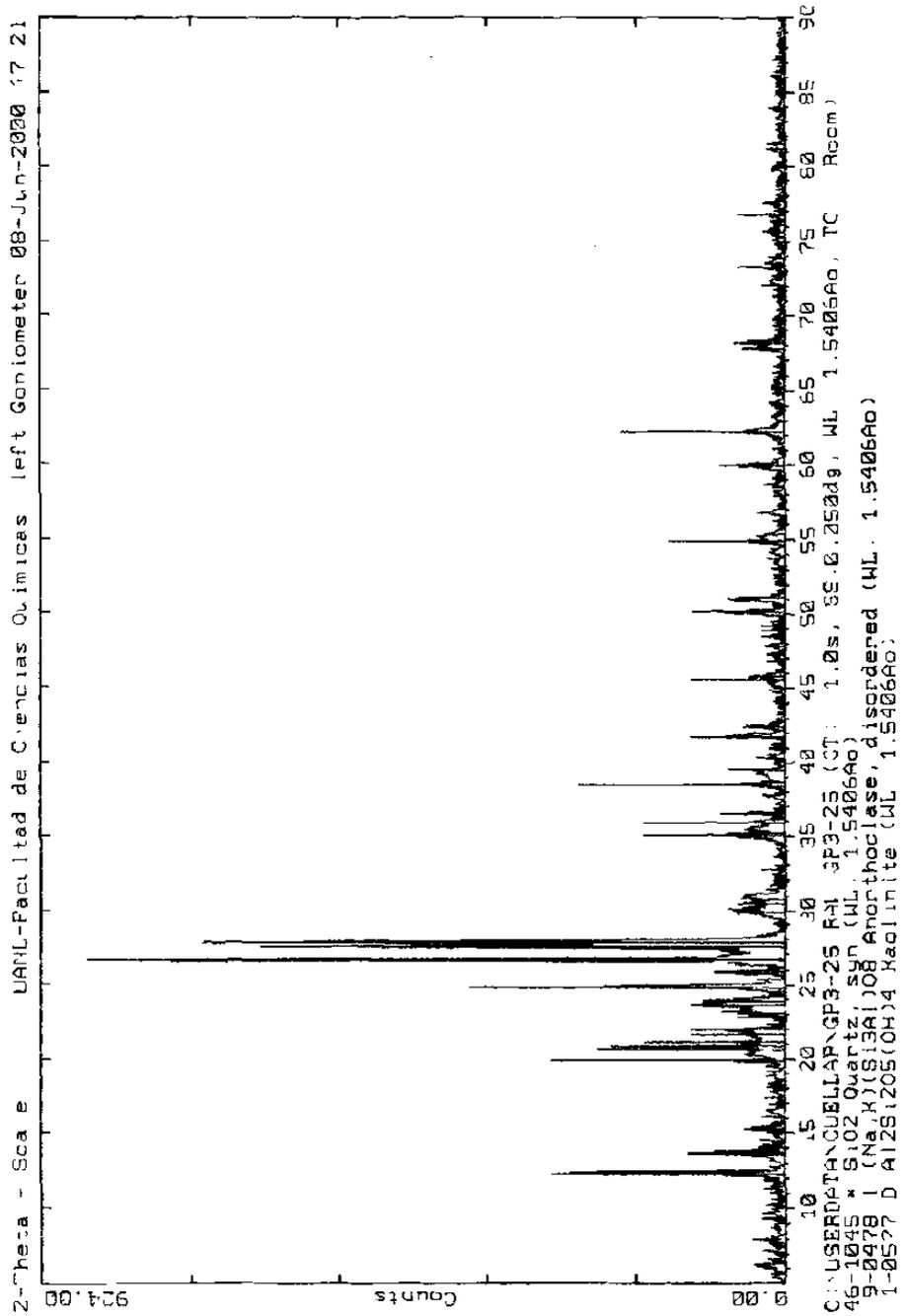


Figura 36 Difractograma de la muestra de gres porcelánico sin cocer

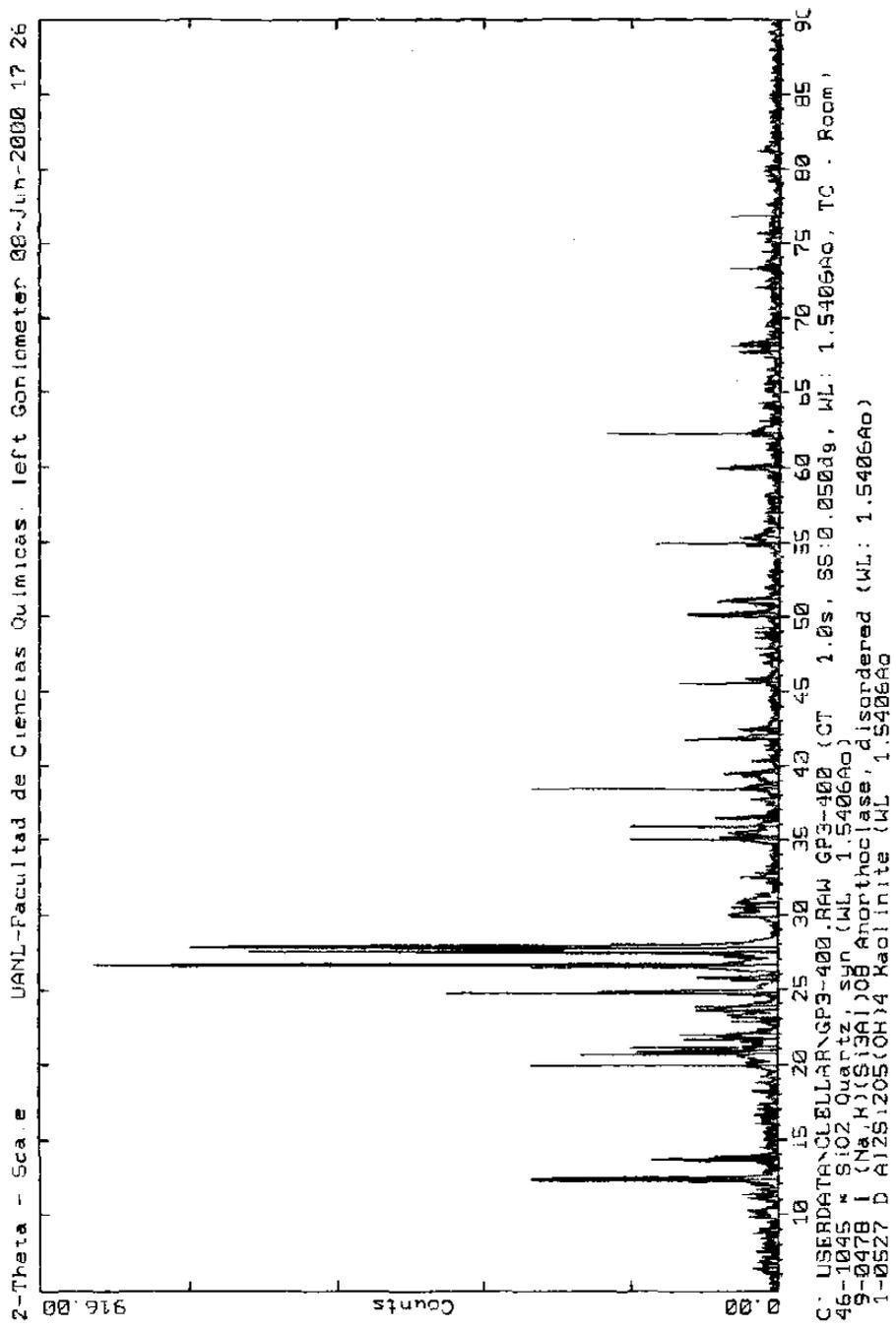


Figura 37 Difractograma de la muestra de gres porcelanico cocida a 400 C

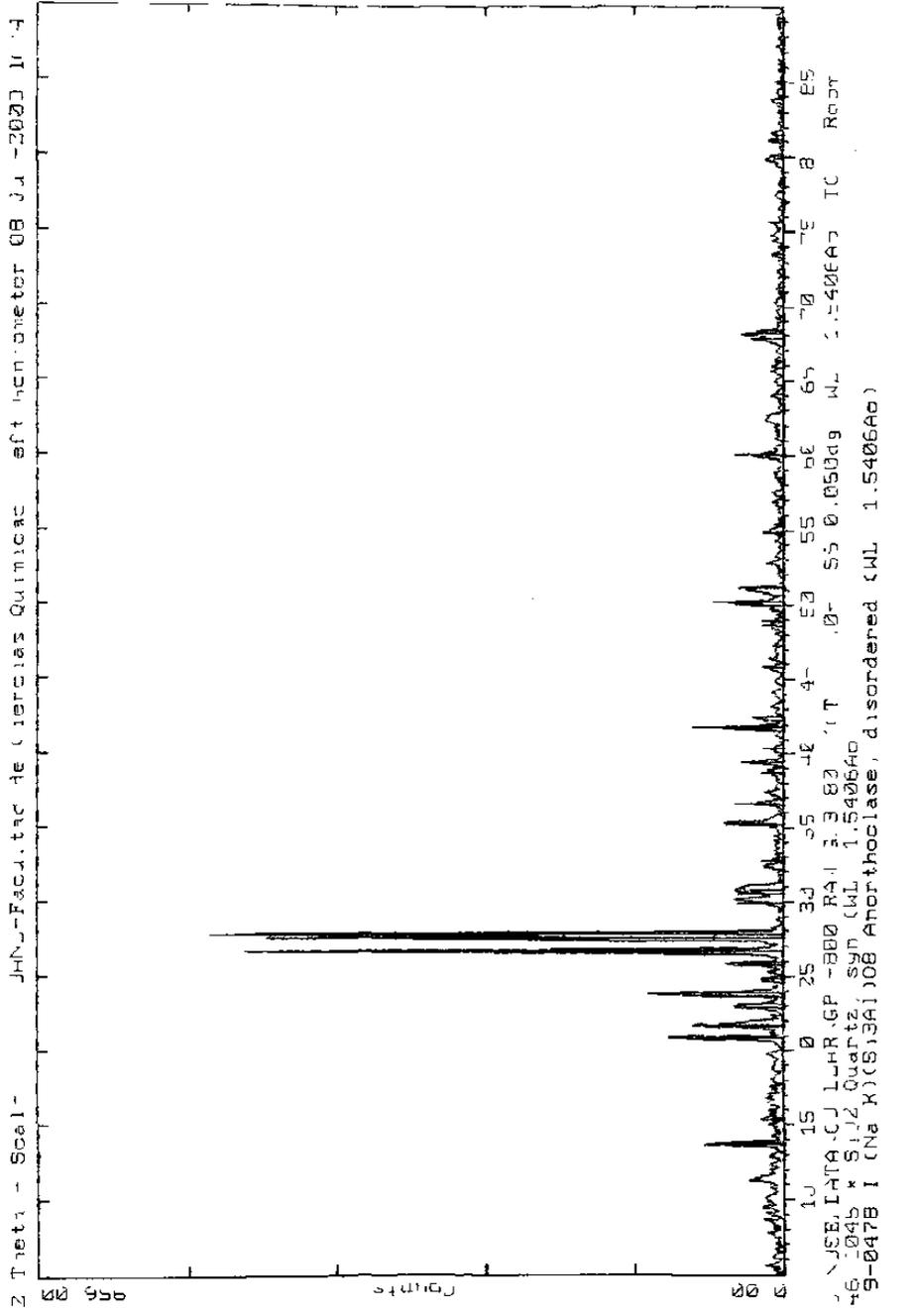


Figura 39 Difractograma de la muestra de gres porcelanico cocida a 800 °C

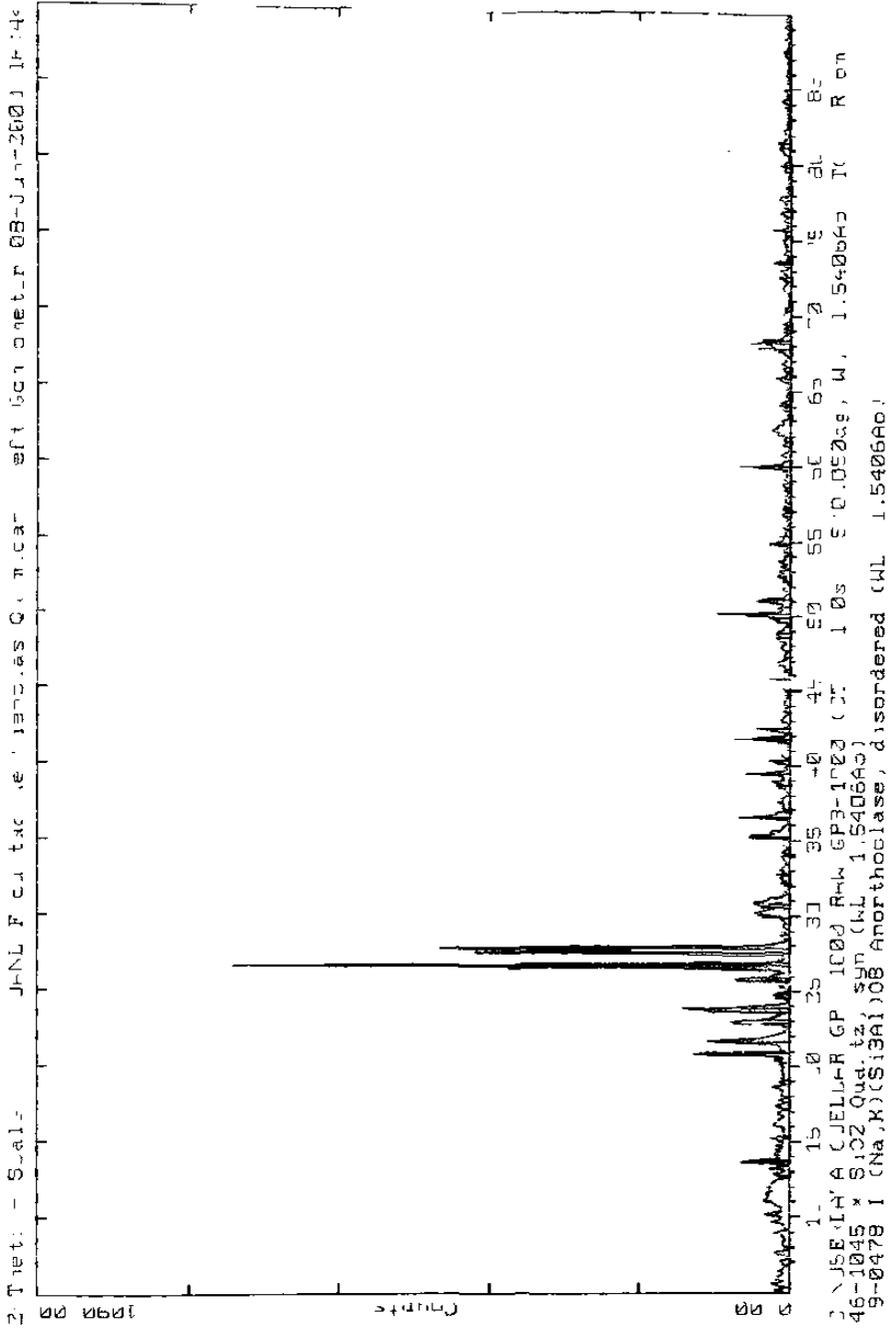


Figura 40 Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 1000 °C

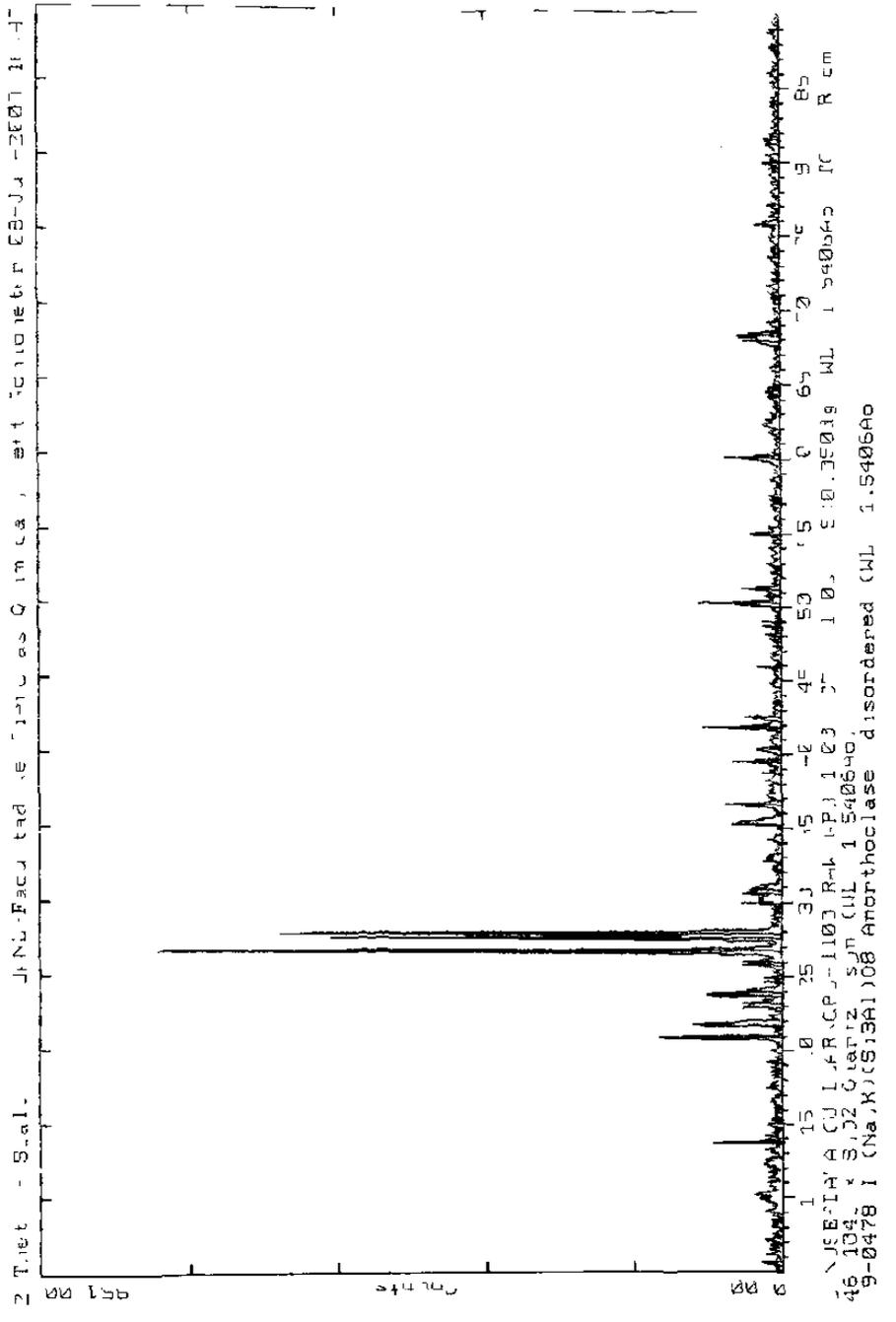


Figura 4] Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 1100 °C

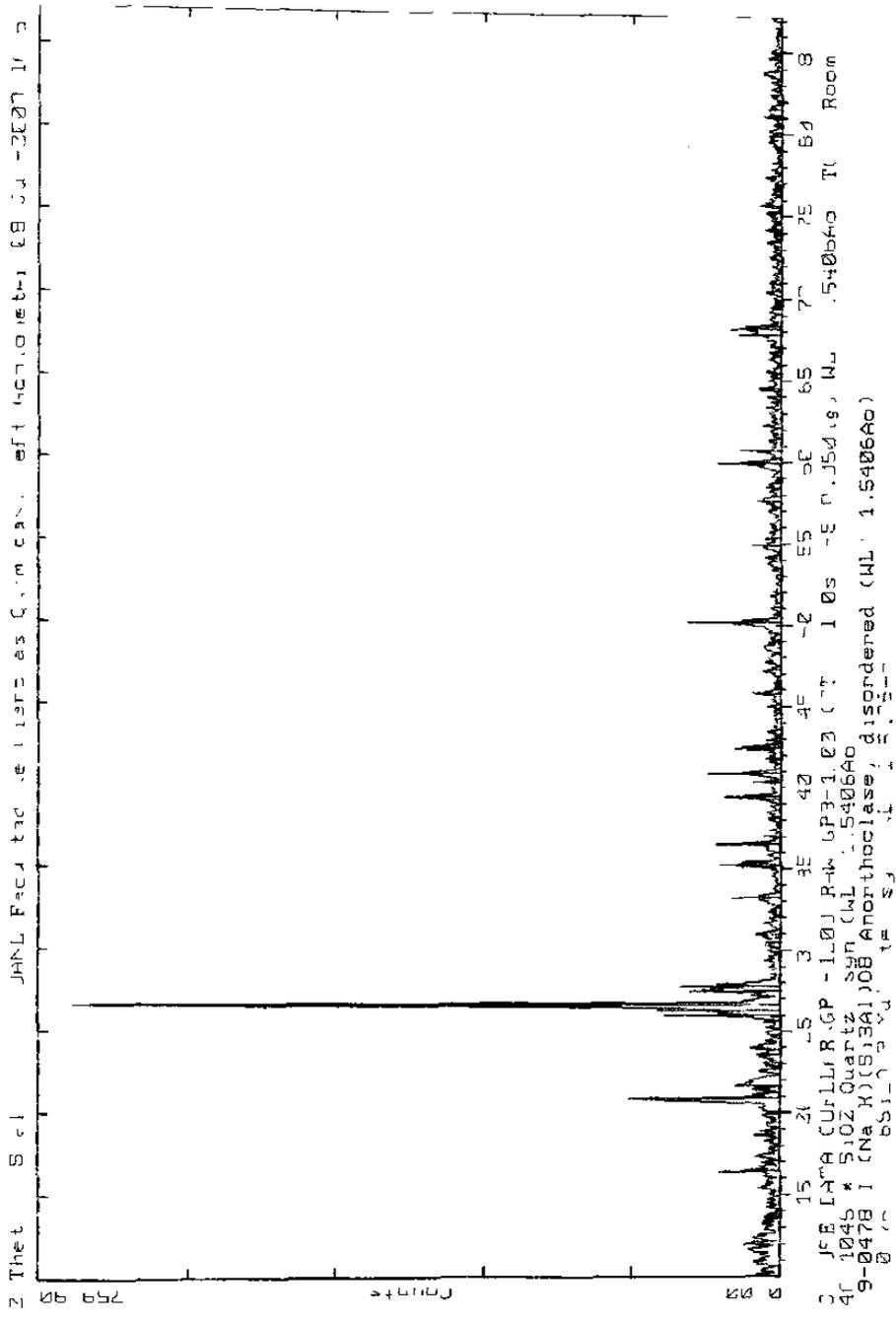


Figura 42 Difractograma de la muestra de gres porcelánico cocida a 1200 C

4.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL GRES PORCELÁNICO.

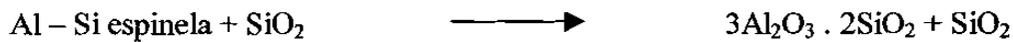
El comportamiento térmico de la formulación seleccionada de gres porcelánico se obtuvo por medio del análisis térmico diferencial / termogravimétrico utilizando un equipo marca TA Instruments, modelo Thermal analyst 2100; la información de como se llevaron a cabo los experimentos se describe en la sección 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 piropásticas 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).

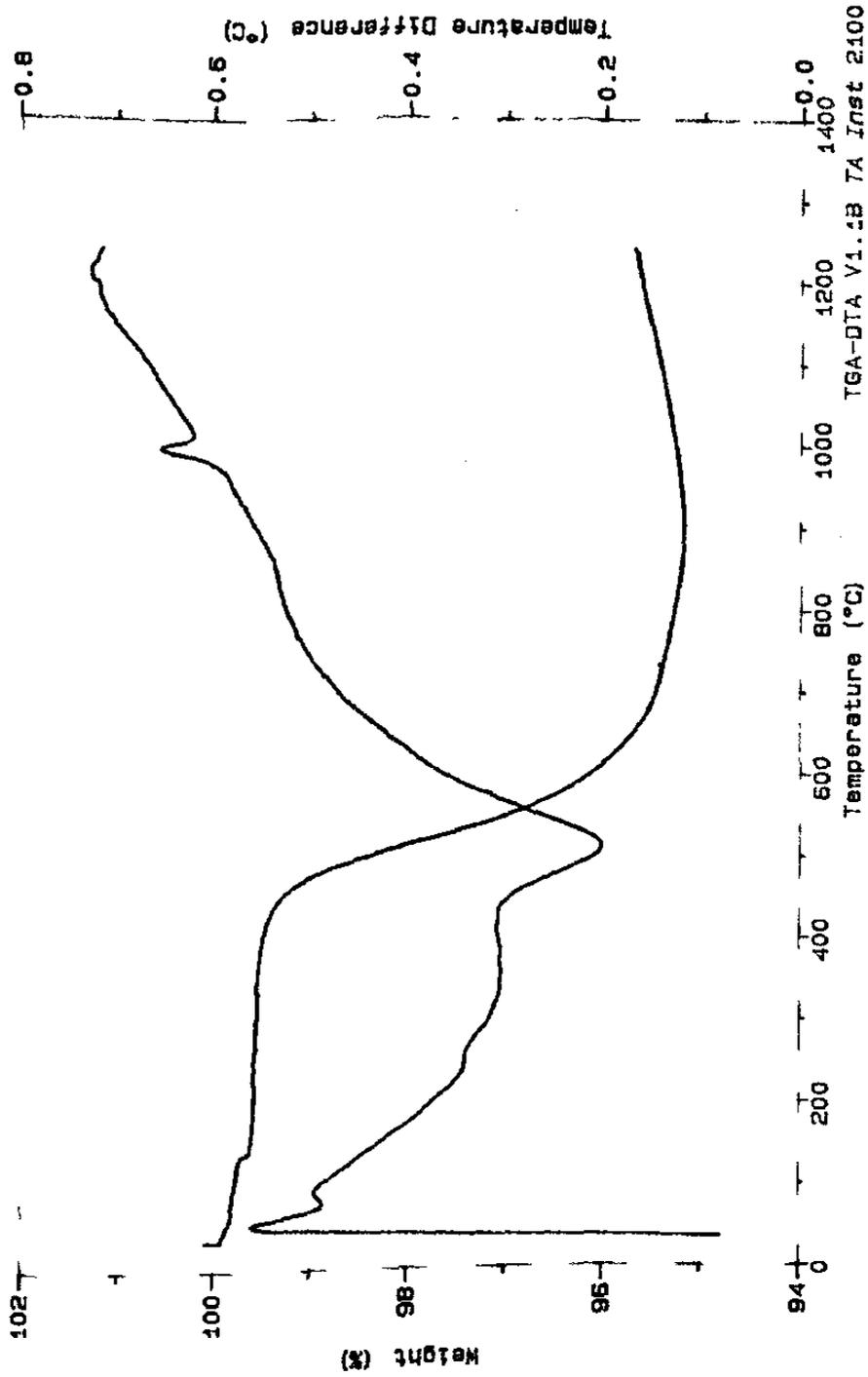
En las curvas dilatómetricas de las muestras de gres porcelánico tratadas a 1200 °C con un ciclo de 70 minutos en horno de rodillos (ver figuras 46 y 47) se puede observar un desplazamiento hacia temperaturas mas elevadas del punto de inflexión contracción – expansión. De los 1090 °C que se encontró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

Sample: JAY
Size: 12.6750 mg
Method: ISAIAS
Comment: 10°C/MIN A 1250 ATM12 100ML/MIN

TGA-DTA

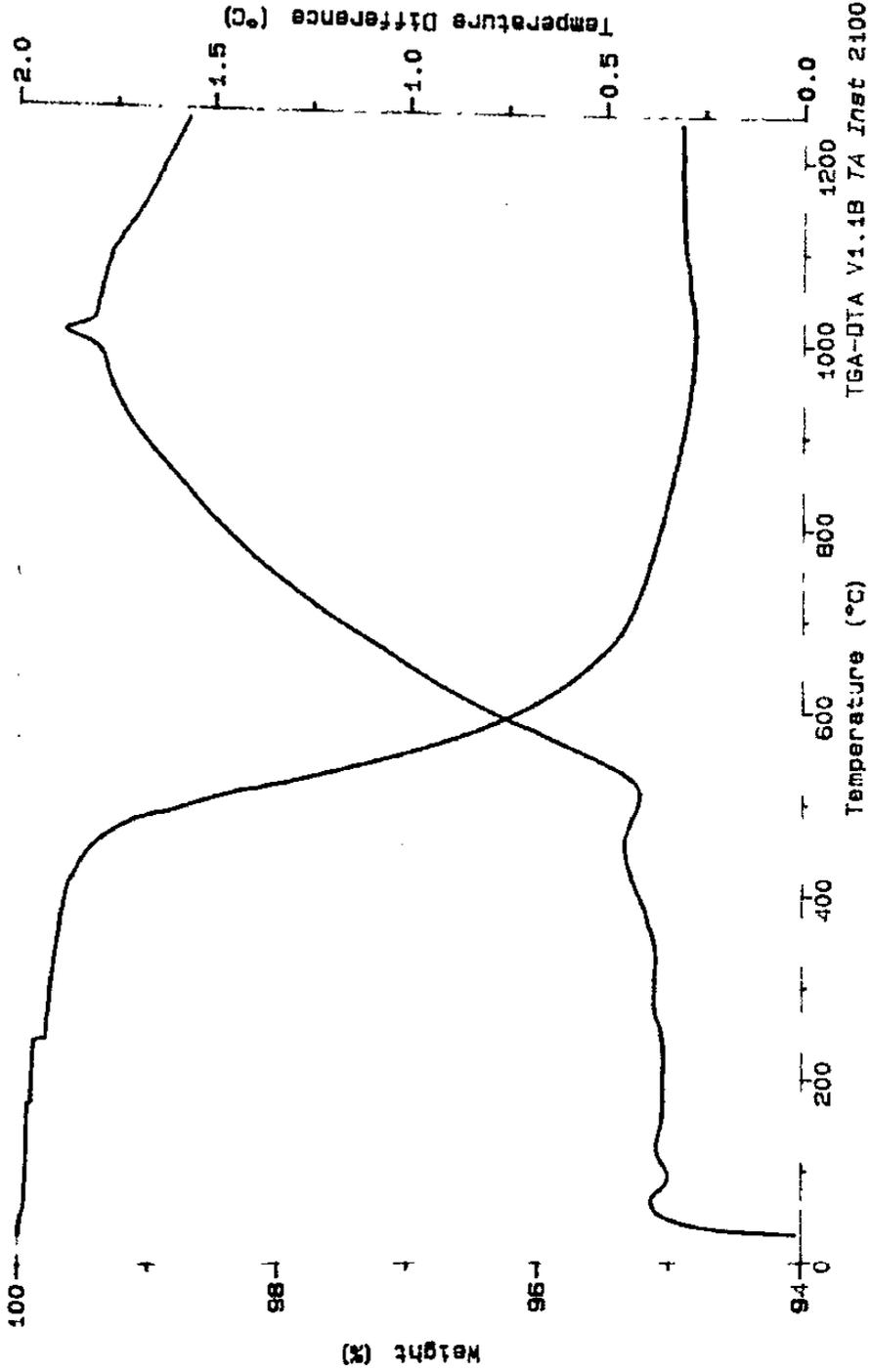
File: C:JAY
Operator: ISAIAS
Run Date: 17-Jul-00 15:27



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

TGA-DTA

File: C:JAV2
Operator: HUGO
Run Date: 20-Jul-00 18:14



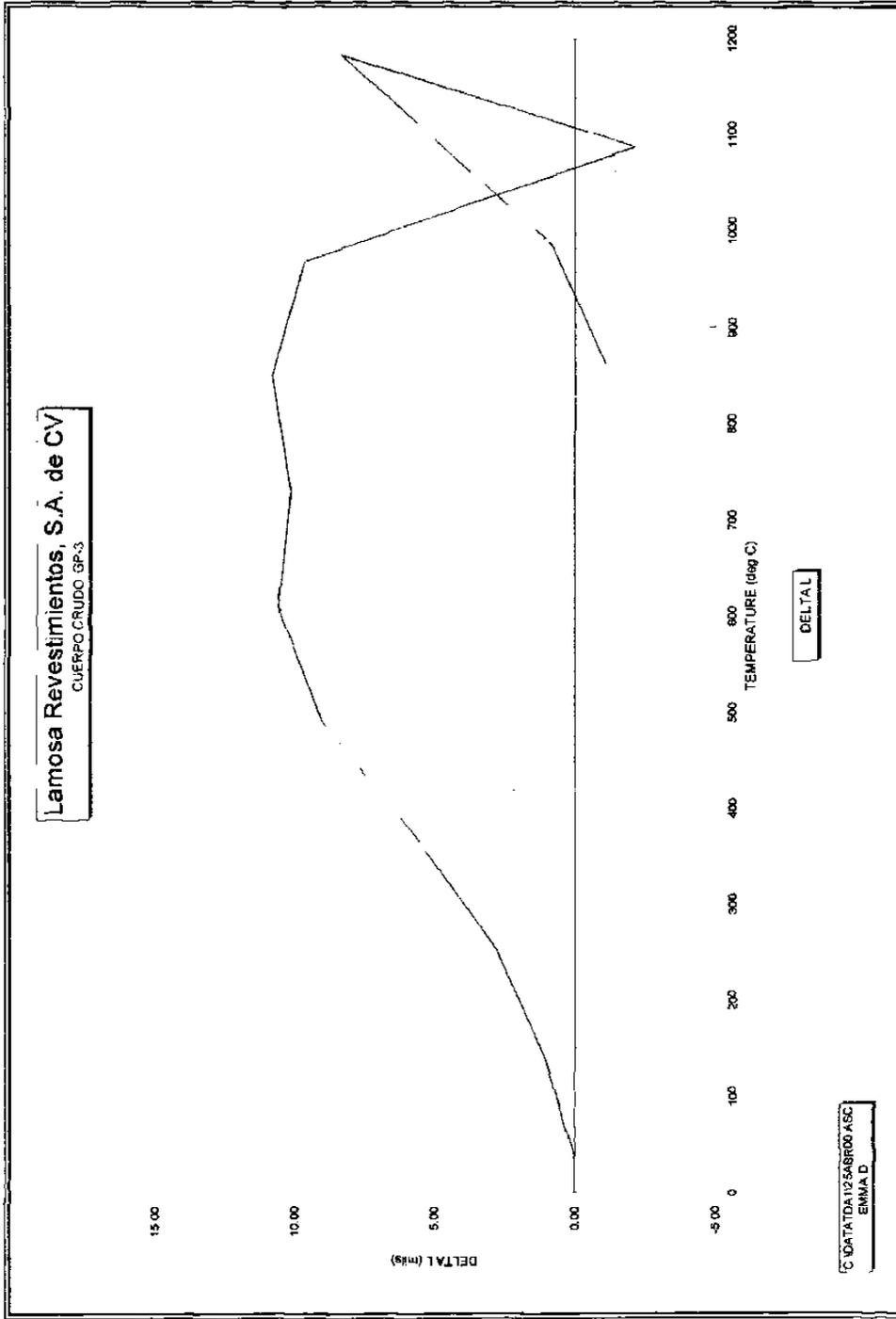


Figura 45. Curva dilatométrica de la muestra de gres porcelánico sin coccion

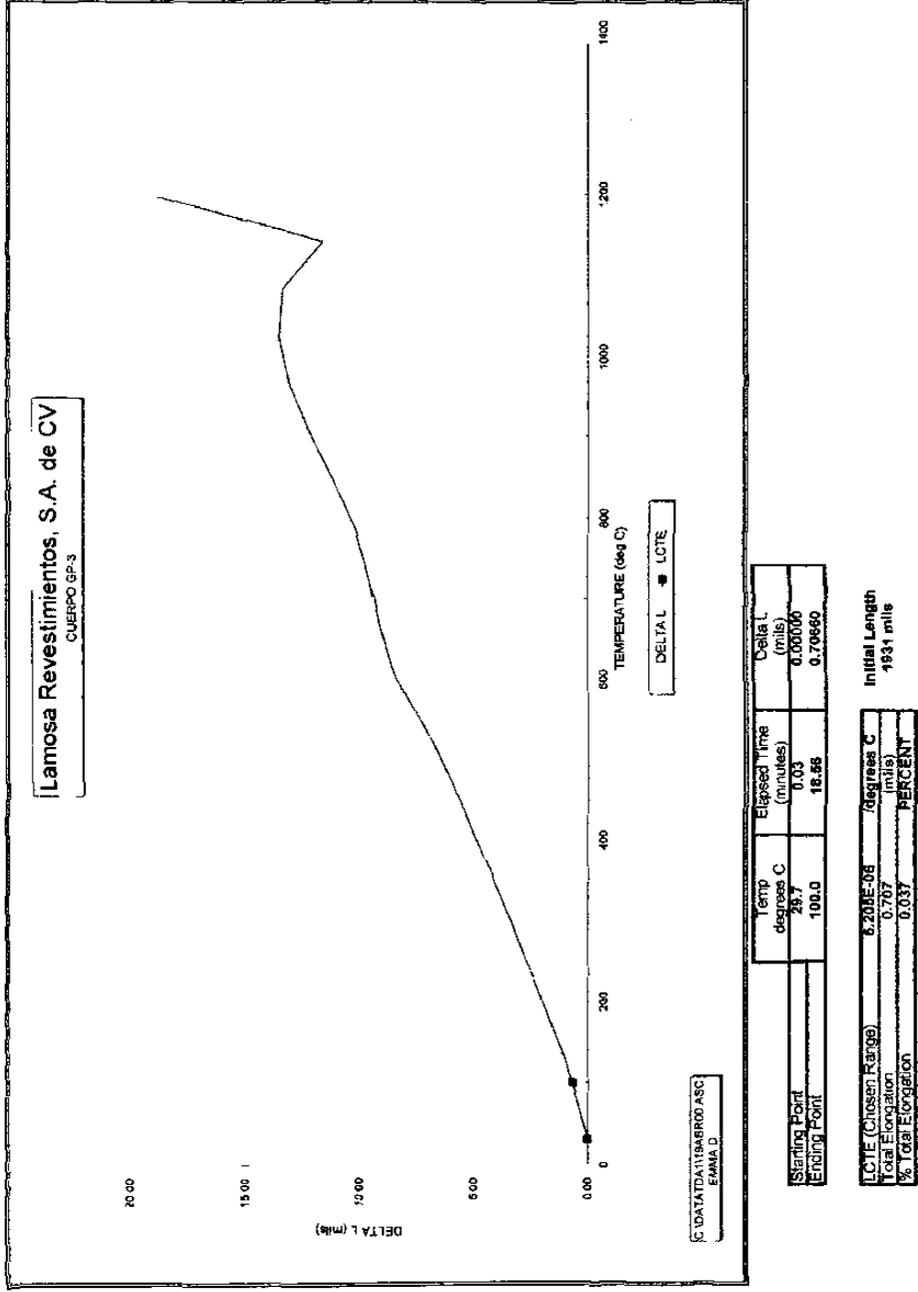


Figura 46. Cálculo del coeficiente lineal de expansión termica de 25 100 °C

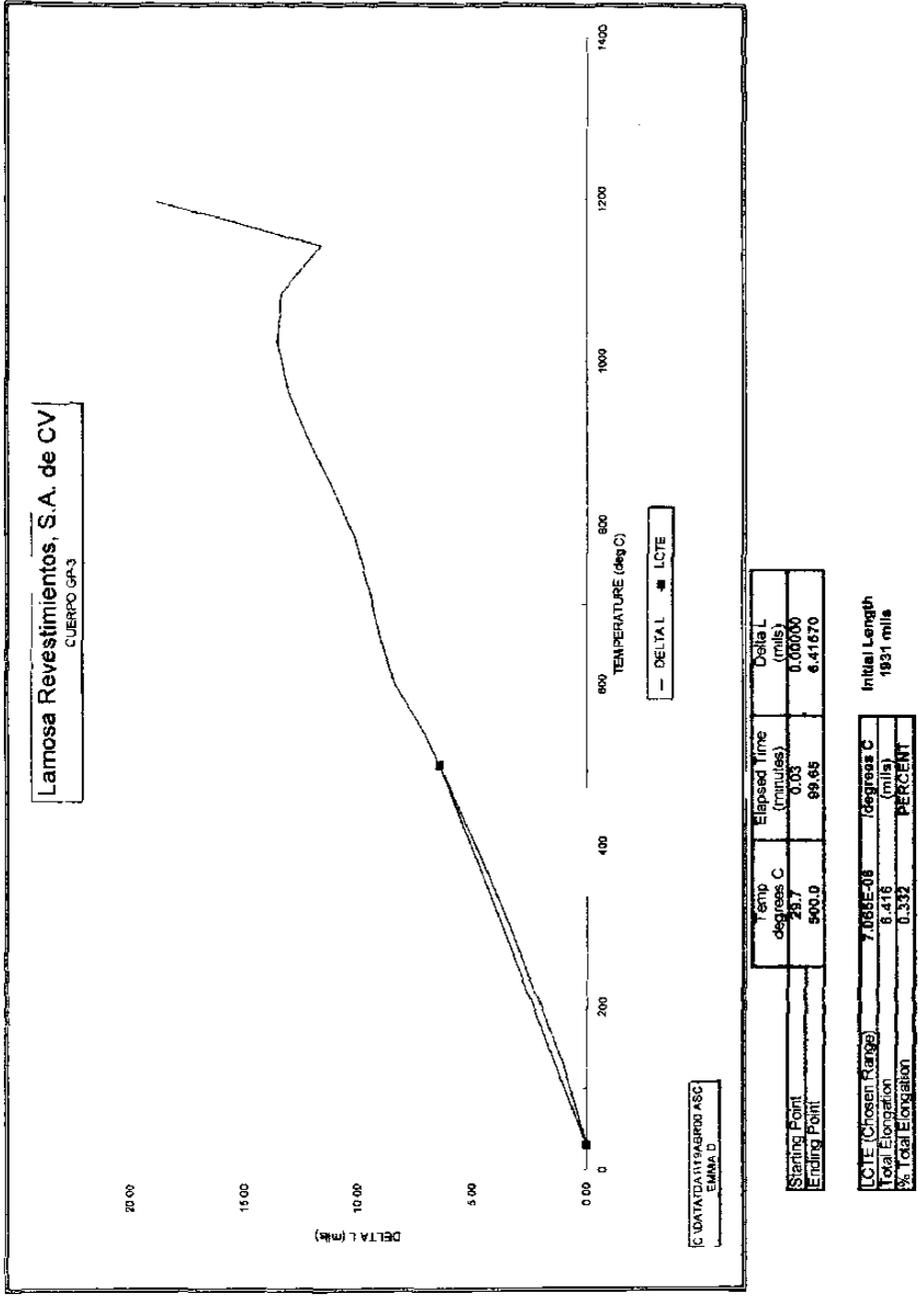


Figura 47. Cálculo del coeficiente lineal de expansión termica de 25 - 500 °C

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 sílica y mulita, así como, con ligeras contaminaciones de anatasa.

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.

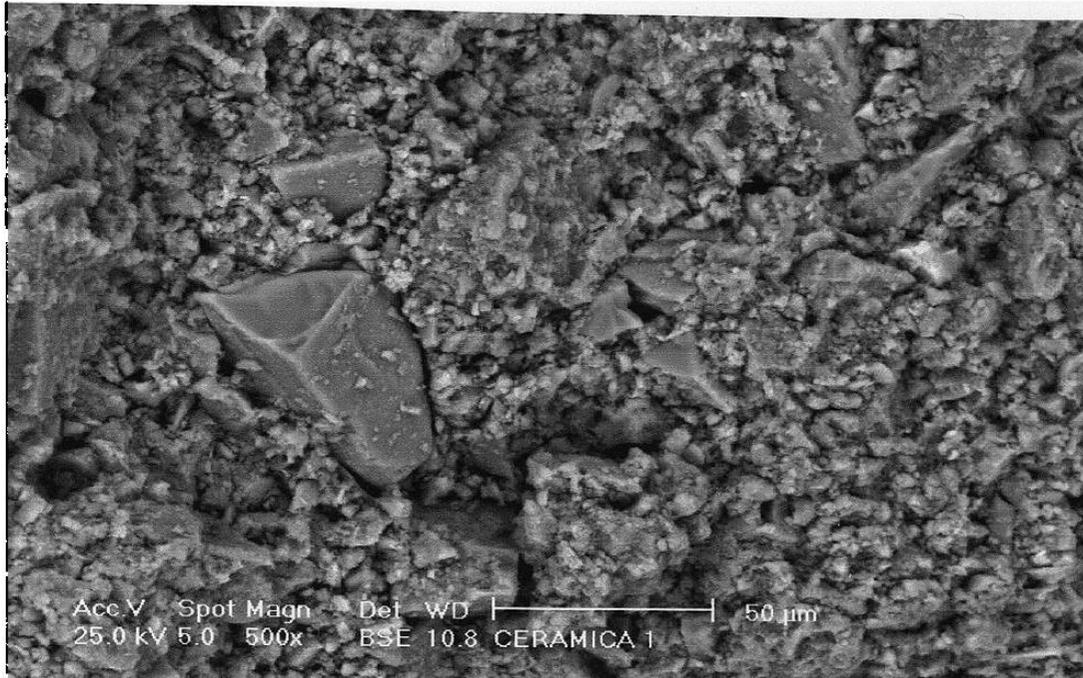


Figura 48. Micrografía del gres porcelánico cocido a 1050 °C.

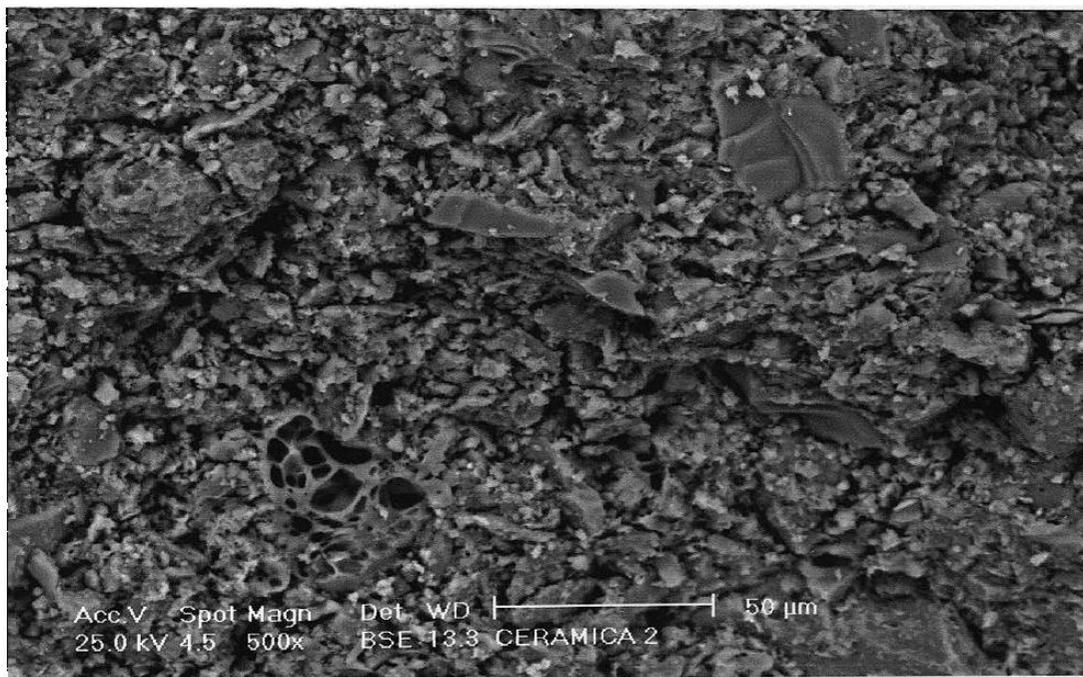


Figura 49. Micrografía del gres porcelánico cocido a 1100 °C.

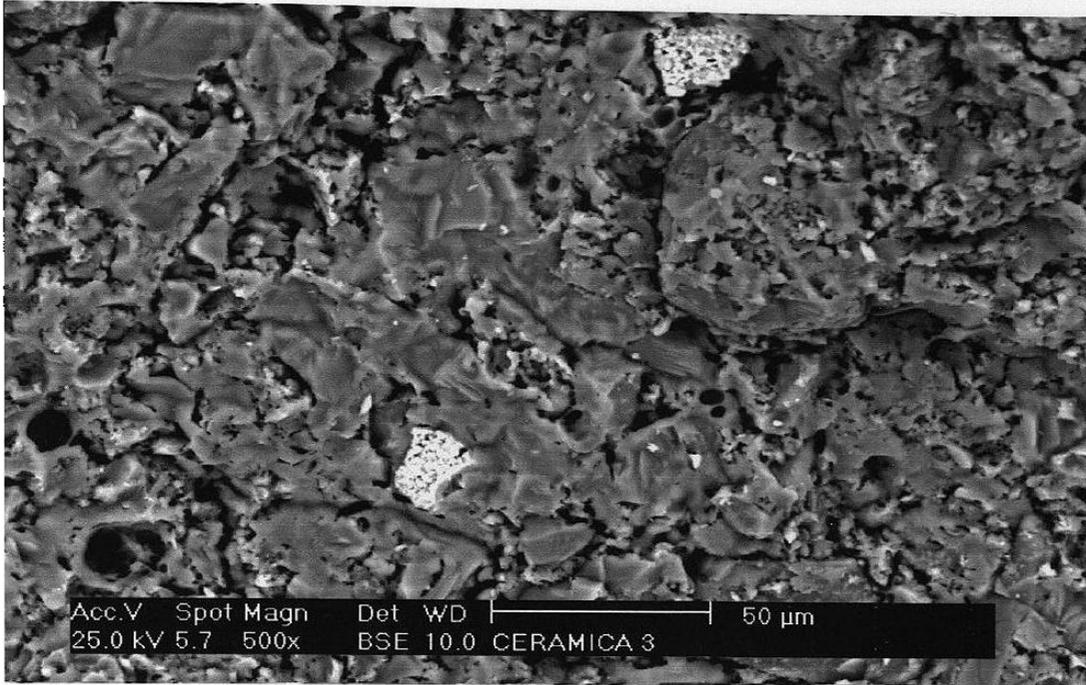


Figura 50. Micrografía del gres porcelánico cocido a 1150 °C.

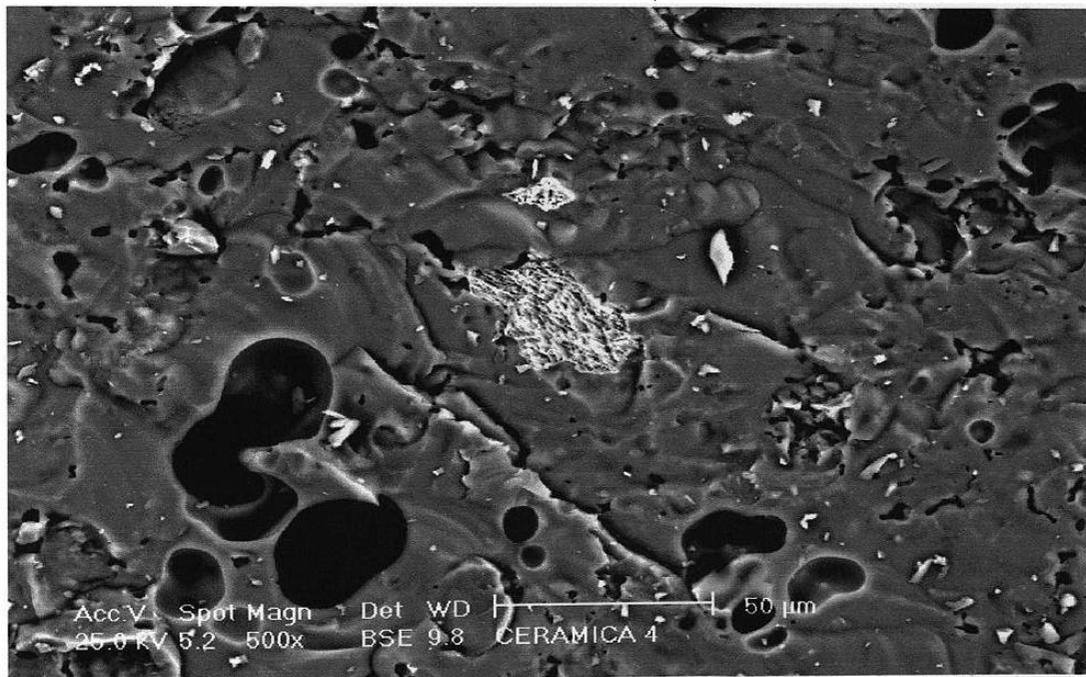


Figura 51. Micrografía del gres porcelánico cocido a 1200 °C.

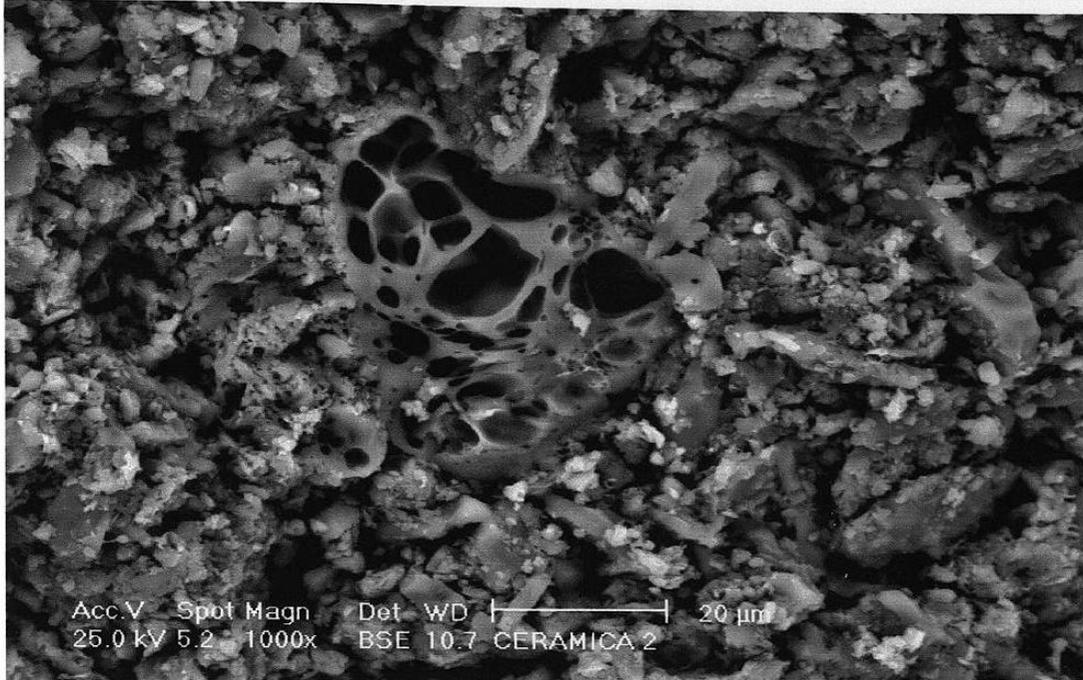


Figura 52. Fusión de la anortoclasa en el gres porcelánico cocido a 1100 °C (1000x).

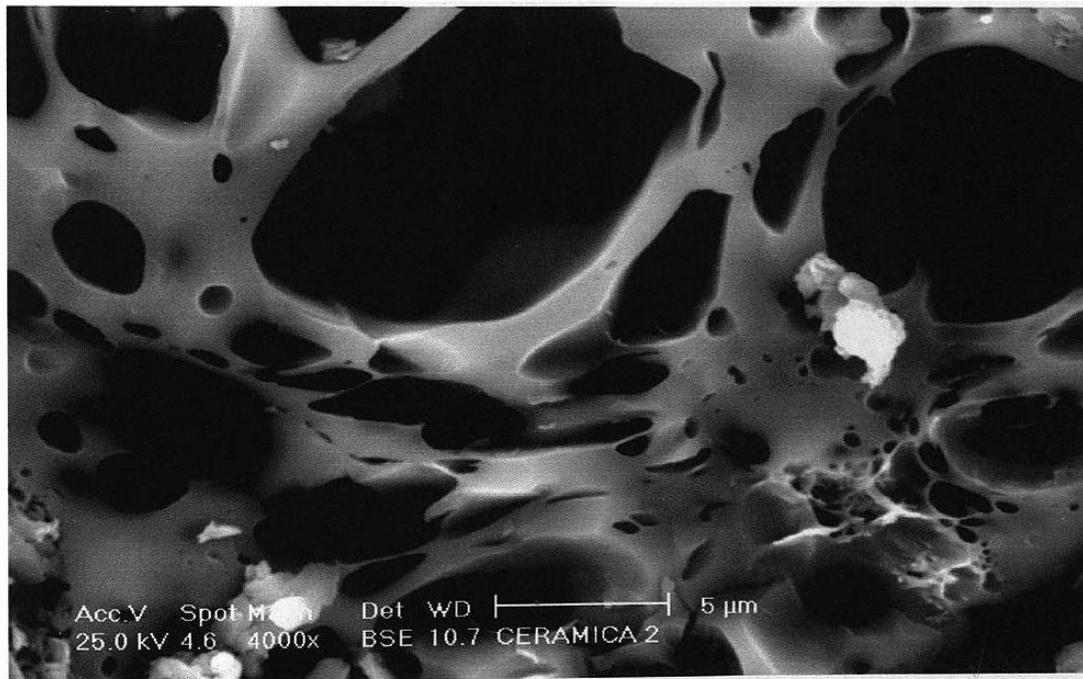


Figura 53. Fusión de la anortoclasa en el gres porcelánico cocido a 1100 °C (4000x).

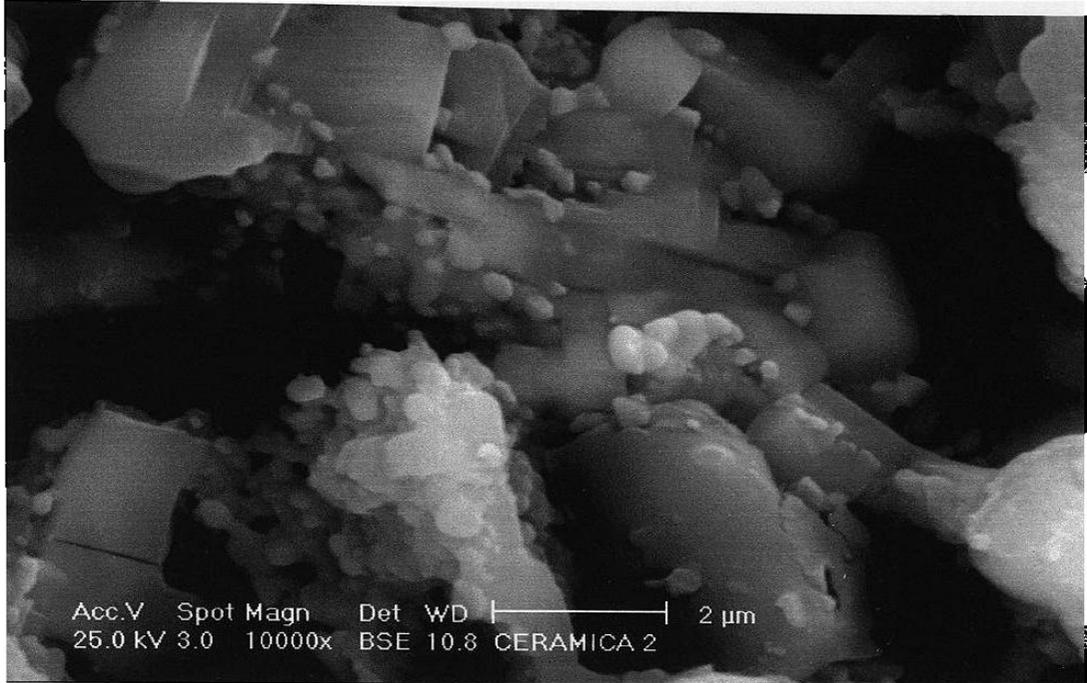


Figura 54. Micrografía de la sinterización del gres porcelánico.

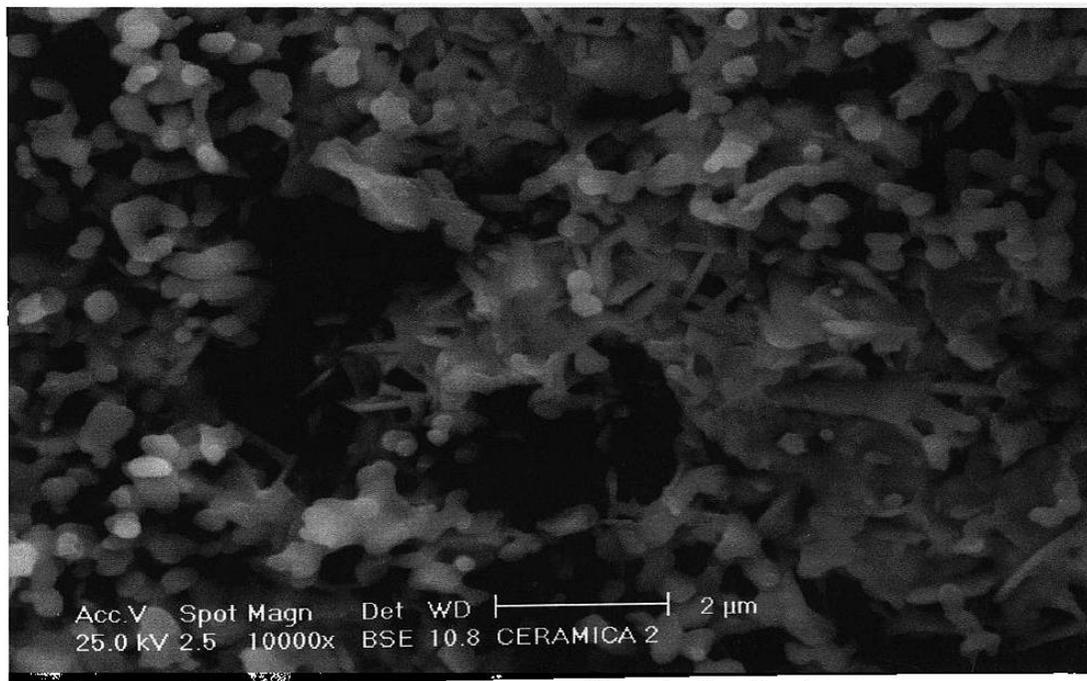


Figura 55. Cuellos de sinterización entre bordes de grano.

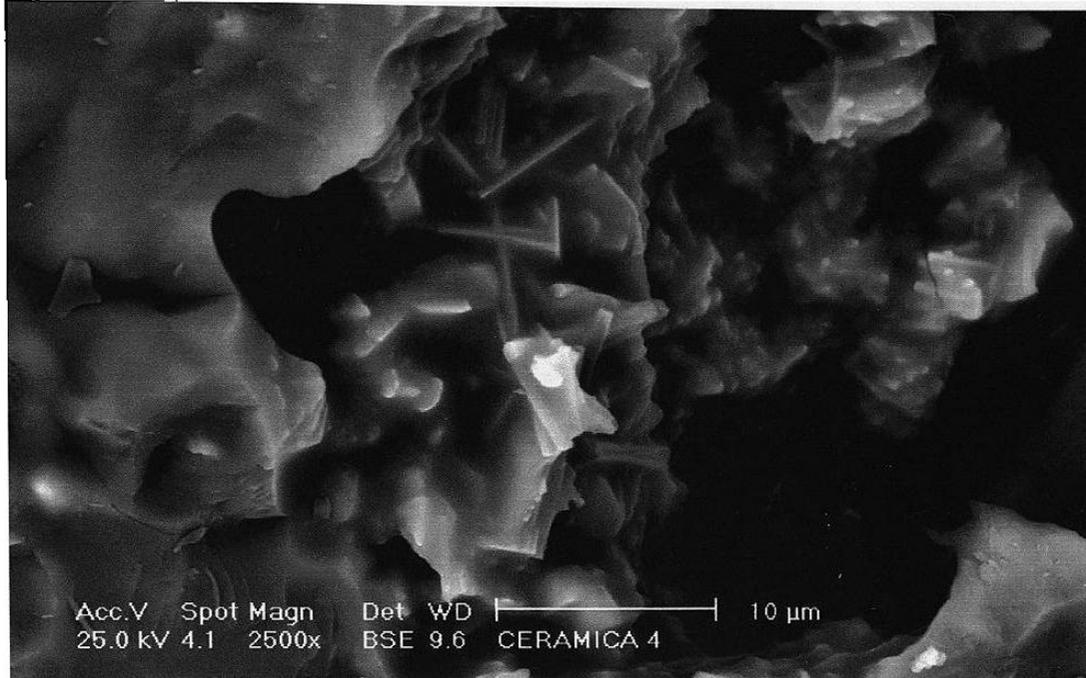


Figura 56. Formación de mulita en muestras de gres porcelánico cocidas a 1200 °C.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

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.- *Perdida 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 dilatomía 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 dilatomía ($52.05 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$) cumple con lo estipulado en las normas europeas.

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

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: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *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).

