

INFLUENCIA DE LA NANOSÍLICE Y LA NANOBOEHMITA EN LA DEFORMACIÓN PIROPLÁSTICA DE UNA COMPOSICIÓN DE GRES PORCELÁNICO

Vicente De Lorenzi, Nikelli Rabelo, Alexandre Gonçalves Dal-Bó, Michael Peterson, Adriano Michael Bernardin

Programa de Graduación en Ciencia e Ingeniería de los Materiales, PPGCEM, University of the Extreme South of Santa Catarina, UNESC, Criciúma, 88806-000, Santa Catarina, Brasil

RESUMEN

Las baldosas de gres porcelánico son revestimientos cerámicos de baja porosidad (absorción de agua $<0,5\%$) formados por una mezcla de minerales arcillosos, cuarzo y feldespatos y cocidos a temperaturas cercanas a los $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante la sinterización, la fase líquida puede dar lugar a deformaciones piropoplásticas no deseadas. Además, los formatos rectangulares, de dimensiones grandes, espesores reducidos y ciclos térmicos rápidos empeoran las deformaciones. Por lo tanto, en este estudio se utilizaron nanopartículas a base de sílice y boehmita para reducir la deformación piropoplástica en baldosas de gres porcelánico. Se estudiaron 10 composiciones mediante diseño de mezclas (DoE), en el que las materias primas, nanosílice y nanoboehmita fueron los factores, variables independientes. La respuesta, variable dependiente, fue la deformación piropoplástica. Se determinó la composición química de las materias primas y el tamaño y la superficie específica de las nanopartículas. El índice de piropoplástico se analizó mediante ANOVA y las superficies de respuesta, mostrando el efecto de las nanopartículas en la deformación piropoplástica de las baldosas de gres porcelánico. La composición con el índice de piropoplástico más bajo en comparación con el estándar se procesó en un horno industrial. Se determinó el índice de piropoplástico y se evaluó mediante el método de Tukey. Tras la cocción, la composición se analizó mediante DRX y se cuantificó por el método de Rietveld. Se realizó un análisis racional para estimar la fase vítrea y la energía de activación. Como resultado, se obtuvo una reducción del $23,8\%$ en el índice de piropoplástico de la composición del gres porcelánico a $1210\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando se añadió un 5% en peso de nanoboehmita a la composición. La composición química de la fase vítrea mostró el mayor efecto sobre el índice de piropoplástico de las muestras. La energía de activación antes de la máxima densificación de las muestras aumentó en un $43,8\%$, formando por tanto una barrera energética más alta contra los efectos perjudiciales de la deformación piropoplástica.

1. INTRODUCCIÓN

Las transformaciones térmicas en las composiciones de gres porcelánico pueden dar lugar a deformaciones a alta temperatura, comúnmente denominadas piroplasticidad [1-2]. Durante la cocción de las baldosas de gres porcelánico, la sinterización por flujo viscoso da lugar a la formación de una fase líquida y la baldosa deja de comportarse como un sólido. Si se aplica una carga sobre la baldosa, se produce una deformación permanente denominada deformación piroplástica [3-4].

Muchos autores afirman que el grado de deformación es función de la viscosidad aparente del sistema, de la tensión aplicada, así como de la composición química de la fase vítrea [4]. Bajo la acción de una carga, los iones de silicato pueden deslizarse unos sobre otros, provocando una deformación continua de la fase vítrea. Por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), las fuerzas de enlace interatómico pueden resistir la deformación, pero no pueden impedir el flujo viscoso de la fase vítrea si la tensión aplicada es suficientemente elevada. A medida que aumenta la temperatura, la viscosidad de la fase líquida disminuye, facilitando que se produzca el flujo viscoso [5].

Durante la cocción en un horno de rodillos convencional, las baldosas cerámicas deben mantener sus dimensiones y su forma a medida que avanzan por el horno. Sin embargo, este es un objetivo cada vez más difícil de conseguir debido a las recientes innovaciones en la fabricación de baldosas de gres porcelánico como son los espesores reducidos, los grandes formatos y los ciclos de cocción muy rápidos. Por lo tanto, la composición de las baldosas y los parámetros del proceso deben seleccionarse cuidadosamente para obtener baldosas de gres porcelánico de baja porosidad en ciclos de cocción rápidos sin deformaciones [4,6].

El grado de deformación piroplástica se define mediante el índice de piroplasticidad (IP)(ec.1), que muestra la tendencia de una muestra a curvar durante la cocción en condiciones específicas. El procedimiento utilizado para determinar el índice de piroplasticidad consiste en medir la curvatura de una muestra apoyada sobre dos soportes refractarios durante la cocción:

$$IP = \frac{4 \times h^2 \times S}{3 \times L^4} \quad \text{ec.1 [7]}$$

Donde S es la deformación máxima (cm), h es el espesor de la muestra (cm) y L es la distancia entre los soportes (cm). La deformación piroplástica se produce como consecuencia de la vitrificación de la baldosa cerámica durante la cocción.

En cuanto a los nanomateriales, sus características peculiares y, en concreto, su reactividad química mejorada, pueden explorarse para desarrollar materiales cerámicos a base de silicato con mejores propiedades. El uso de la nanotecnología es interesante para ayudar a reducir la deformación piroplástica. Por ejemplo, se han utilizado nanopartículas de alúmina para producir porcelana aluminosa con una mayor tasa de mullitización, mejorando la resistencia del producto final [8].

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue evaluar la adición de nanopartículas de sílice y boehmita sobre la deformación piroplástica de una composición de gres porcelánico. Se utilizó un diseño de mezclas (DoE), y la composición de gres porcelánico, la nanosílice y la nanobohmita fueron los factores principales. A continuación, se seleccionó la composición con menor deformación piroplástica, según el ANOVA, para realizar un ensayo industrial.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

Para preparar la composición de gres porcelánico se utilizaron cinco materias primas en los siguientes porcentajes en seco: arcilla 1 (20%), arcilla 2 (10%), albita 1 (20%), albita 2 (40%) y caolín (10%). Las nanopartículas (NPs) de sílice y boehmita se añadieron en forma de suspensiones acuosas para favorecer la dispersión de las NPs en la composición del gres porcelánico. La suspensión de nanosílice contenía un 40% de sólidos y la de nanoboehmita, un 20%. El análisis químico de las materias primas y las NPs se determinó mediante fluorescencia de rayos X (Oxford Instruments X-Supreme 8000, muestra fundida). La estructura de las nanopartículas se determinó por difracción de rayos X (Bruker D8, radiación $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV y 40 mA, $\lambda=1,541 \text{ \AA}$, 2θ de 10 a 80°, paso de 0,02° a 4 s). El tamaño y la morfología de las NPs se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM, (Jeol JEM 1011), con una tensión de aceleración máxima de 100 kV y un intervalo de aumentos de 50 a 600.000 x.

Tras los análisis químicos y de TEM, se utilizó un diseño estadístico para estudiar la influencia de cada adición de nanopartículas y sus interacciones en la piroplasticidad de una composición de gres porcelánico. Se estudiaron 10 composiciones según un diseño de mezcla simplex-centroide. Se impusieron restricciones al diseño (límites de restricción), considerando un mínimo del 95% y un máximo del 100% para la composición de gres porcelánico. El mínimo y máximo de nanopartículas de sílice y boehmita fueron 0 y 5%, respectivamente (Tab.1).

Mezcla (% en peso)	Composición en gres porcelánico	Nanosílice	Nanoboehmita
1 (Estándar)	100	0	0
2	95,0	5,00	0
3	95,0	0	5,00
4	97,5	2,50	0
5	97,5	0	2,50
6	95,0	2,50	2,50
7	96,66	1,67	1,67
8	98,34	0,83	0,83
9	95,84	3,33	0,83
10	95,84	0,83	3,33

Tabla 1. Diseño de mezclas simplex-centroide para las mezclas de gres porcelánico, nanosílice y nanoboehmita (composiciones)

Para formar la mezcla estándar (mezcla 1) de gres porcelánico, las materias primas se secaron (110 °C, 24 h), se molturaron (molino de martillos de laboratorio), se mezclaron y se almacenaron, según la Tab.1. Las nanopartículas se añadieron a la mezcla estándar (mezcla 1) en peso como suspensiones acuosas. A continuación, cada composición (mezcla) se molturó (molino excéntrico de laboratorio, 500 ml, bolas de alúmina) con un 50% en peso de agua (densidad de 1,50 g/cm³) durante 45 min hasta obtener un residuo de 1,5-2% en peso con malla 325 Tyler (44 μm).

Las suspensiones se secaron (110 °C, 24 h) y los polvos secos se disgregaron y mezclaron con un 6,5% en peso de agua. Los polvos granulados se compactaron mediante prensado uniaxial (prensa Gabrielli LB, 40 MPa) formando probetas de 10 mm × 80 mm × 6 mm. Se prensaron cinco probetas para cada composición (mezcla) de la Tab.1. Las probetas prensadas se secaron (110 °C, 24 h), se colocaron en una placa refractaria apoyadas en sus bordes según [7], y se cocieron para determinar la deformación pirolástica.

Las probetas prensadas (mezclas de la Tab.1) se cocieron en un horno eléctrico de rodillos de laboratorio (Servitech CT094) a 1190, 1200 y 1210 °C durante 5 min a la máxima temperatura, en un ciclo de cocción de 50 min. Se determinó el índice de piroplasticidad (IP) para cinco probetas de cada formulación (n=5). Los resultados de IP se analizaron mediante regresión múltiple, ajustando los datos al modelo de mínimos cuadrados. La validación del modelo se realizó mediante la prueba de hipótesis (ANOVA) y su ajuste mediante el coeficiente de determinación R².

Se seleccionó la composición con el menor índice de piroplasticidad, en comparación con la estándar (mezcla 1), para ser fabricada en condiciones industriales. Se realizó un ciclo industrial de molienda, secado por atomización, prensado, secado y cocción. La distribución de tamaños de partícula se determinó por difracción láser (CILAS 920, 0,30-400 μm). La superficie específica se determinó por adsorción de N₂ (método BET, Quantachrome Nova 1200e). A continuación, se determinó el índice de piroplasticidad a 1210 °C con la composición secada por atomización según el procedimiento ya descrito (método de la placa refractaria) y se analizó mediante el método de Tukey. La determinación de la absorción de agua se realizó para las muestras cocidas según la norma ISO 10545-3. La densificación tras la cocción se determinó en agua [9]. Las fases cristalinas/vidrio formadas después de la cocción se determinaron por difracción de rayos X (Bruker D8 Advance) y los difractogramas se analizaron mediante el método RIR-Rietveld (GSAS EXPGUI) y por análisis racional para la fase vidrio. La composición química de la fase vítrea se calculó a partir de la composición química global y de la cuantificación de las fases cristalinas [4]. Por último, se determinó el comportamiento térmico mediante dilatometría de contacto (Netzsch DIL 402) a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 15 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta el punto de reblandecimiento de la muestra. Los resultados se utilizaron para el cálculo de la energía de activación por el método isoconversional [10] entre 1100 y 1200 °C, que comprende las etapas finales de la sinterización de las baldosas de gres porcelánico [11].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis químico de las materias primas se muestra en la Tab.2. Los minerales más refractarios son el caolín y la arcilla 2, debido a sus contenidos en SiO₂ y Al₂O₃ y a su menor contenido en óxidos alcalinos en comparación con la arcilla 1. A pesar de su alto contenido en Al₂O₃ (27,6%), la arcilla 1 tiene mayor proporción de K₂O, CaO y MgO (2,4, 2,4 y 1,1%, respectivamente). La Arcilla 1 contiene 1,2% de Fe₂O₃ y la arcilla 2 un 0,95%. El caolín presenta contenidos de K₂O y Fe₂O₃ (1,4 y 0,64%, respectivamente).

Óxidos (%)	Arcilla 1	Arcilla 2	Albita 1	Albita 2	Caolín	Nanosílice	Nanobohemita
SiO ₂	56,6	72,0	77,2	77,0	72,9	98,0	3,95
Al ₂ O ₃	27,6	19,1	9,1	14,3	18,8	1,1	95,6
TiO ₂	0,09	0,16	0,07	0,04	0,12	-	-
Fe ₂ O ₃	1,2	0,95	0,23	0,21	0,64	-	-
CaO	2,4	0,05	2,9	0,17	0,05	-	-
MgO	1,1	0,33	1,7	0,02	0,17	-	0,43
K ₂ O	2,4	1,1	2,3	1,5	1,4	-	-
Na ₂ O	2,1	0,01	2,7	5,9	0,05	0,9	-
PPC	6,6	6,3	3,9	0,84	5,9	-	-

Tabla 2. Composición química de las materias primas

Las albitas 1 y 2 están formadas por cantidades similares de SiO₂ y mayor cantidad de Na₂O que de K₂O. Presentan menor cantidad de Fe₂O₃ con respecto a las arcillas 1 y 2 y al caolín. Son, por tanto, las materias primas típicas de una composición de gres porcelánico que se procesa mediante sinterización por flujo viscoso, lo que da lugar a una baja absorción de agua. El K₂O forma eutécticos a temperaturas más bajas, el Na₂O reduce la viscosidad de la fase líquida durante la sinterización.

El análisis químico de las nanopartículas de sílice y boehmita se muestra en la Tab.2. La nanosílice muestra un 98% en peso de SiO₂ y la nanobohemita un 96% en peso de Al₂O₃. El análisis químico se realizó con las muestras secadas y calcinadas. La nanosílice y la nanobohemita estaban disponibles en forma de suspensiones acuosas. El análisis mediante DRX mostró que la nanosílice es amorfa (Fig.1(1)) y la nanobohemita muestra boehmita (AlO(OH)) como única fase (Fig.1(2)).

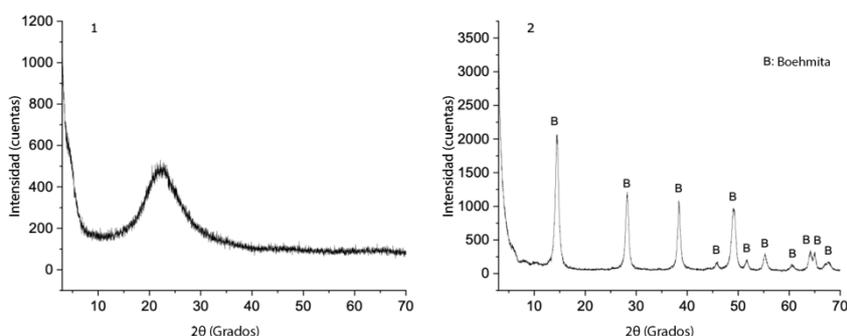


Figura 1. Análisis de difracción de rayos-X de la nanosílice (1) y de la nanobohemita (2)

El tamaño y la morfología de las nanopartículas se muestran en la Fig.2(1) para la nanosílice y en la Fig.2(2) para la nanobohemita (mediante análisis TEM). Ambas partículas tienen un tamaño aproximado de 20 nm. La nanosílice muestra una morfología esférica y la nanobohemita tiene principalmente una forma alargada.

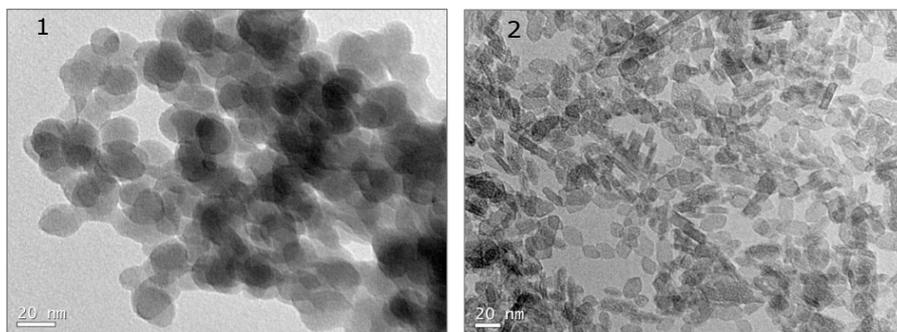


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanosílice (1) y nanobiohmita (2)

El índice de piroplasticidad (IP) del diseño de mezclas (Tab.1) se determinó mediante análisis de la varianza (ANOVA) y el efecto de la nanosílice, la nanobiohmita y la composición estándar sobre el IP se muestra como superficies de respuesta (Fig.3). Según la Tab.3, el modelo más significativo es el cúbico, ya que el valor p es < 0,01 para todas las temperaturas (confianza superior al 99%) con los coeficientes de determinación (R²) más altos, 87, 97 y 98% para 1190, 1200 y 1210 °C, respectivamente.

Índice de piroplasticidad a 1190 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)									
ANOVA	Efectos principales			Error			Pruebas de confianza		
	SS	DF	MS	SS	DF	MS	F	p	R ²
Lineal	0	2	0	0	47	0	69,77	0,00	0,75
Cuadrático	0	3	0	0	44	0	0,28	0,84	0,75
Cúbico especial	0	1	0	0	43	0	3,46	0,07	0,77
Cúbico	0	2	0	0	41	0	16,67	0,00	0,87
Índice de piroplasticidad a 1200 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)									
ANOVA	Efectos principales			Error			Pruebas de confianza		
	SS	DF	MS	SS	DF	MS	F	p	R ²
Lineal	0	2	0	0	47	0	117,36	0,00	0,83
Cuadrático	0	3	0	0	44	0	23,48	0,00	0,94
Cúbico especial	0	1	0	0	43	0	2,81	0,10	0,94
Cúbico	0	2	0	0	41	0	19,13	0,00	0,97
Índice de piroplasticidad a 1210 °C (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)									
ANOVA	Efectos principales			Error			Pruebas de confianza		
	SS	DF	MS	SS	DF	MS	F	p	R ²
Lineal	0	2	0	0	47	0	285,15	0,00	0,92
Cuadrático	0	3	0	0	44	0	11,64	0,00	0,96
Cúbico especial	0	1	0	0	43	0	1,64	0,21	0,96
Cúbico	0	2	0	0	41	0	23,73	0,00	0,98

SS significa suma de cuadrados, DF son grados de libertad, MS es valor cuadrático medio

Tabla 3. Análisis de varianza (ANOVA) para el índice de piroplasticidad (10⁻⁴ cm⁻¹) a 1190, 1200 y 1210 °C

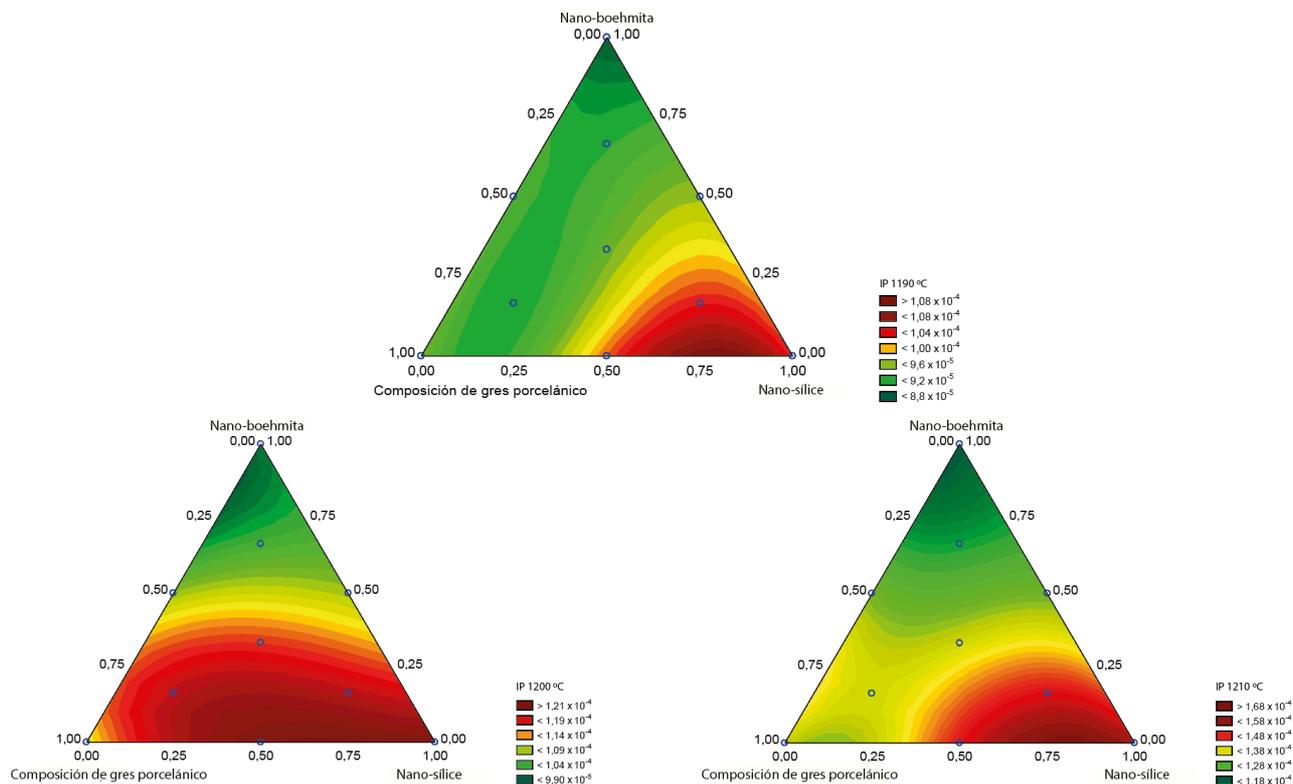


Figura 3. Superficies de respuesta para el índice de piroplasticidad (IP) a 1190, 1200 y 1210 °C

Cuanto mayor es el contenido de nano-boehmita, más bajos son los índices de piroplasticidad con respecto a la composición estándar (mezcla 1). Las mezclas 3, 10 y 5 (en este orden) muestran los IP más bajos para todas las temperaturas (1190, 1200 y 1210 °C) (Fig.3). La adición de nano-sílice mostró el efecto contrario a las mismas temperaturas. Destacan las mezclas 2, 4 y 9, coincidiendo con algunos estudios [12,13] que afirman que cuanto mayor es el contenido de cuarzo en la composición de gres porcelánico, más importante será el proceso de difusión para disolver la sílice, lo que afectará negativamente a la precipitación de la mullita. Estos estudios también muestran que cuanto más fina sea la distribución de tamaños de partícula del cuarzo libre en una composición, mayor será la deformación piropástica. Esto sucede porque se formará más líquido a partir de la sílice fundida, lo que provocará una menor mullitización y una mayor deformación piropástica.

En cuanto al efecto de la nano-boehmita en la deformación piropástica del sistema de composiciones de gres porcelánico, se seleccionó la mezcla 3 para un ensayo industrial con el fin de ampliar los resultados de la fase de laboratorio. La densidad de la suspensión, la humedad de los gránulos, el grado de densificación tras la cocción y la absorción de agua de las baldosas se muestran en la Tab.4 en comparación con la composición estándar.

Molienda	Estándar	Mezcla 3
Densidad de la suspensión (g/l)	1690	1675
Residuo sobre tamiz (45 µm) (%)	2	1,8
Secado por atomización	Estándar	Mezcla 3
Temperatura del secado por atomización (°C)	600	
Contenido de humedad (%)	6,5	6,3
Tiempo de homogeneización (h)	48	
Prensado	Estándar	Mezcla 3
Tamaño de referencia tras la cocción (mm)	600 × 600	
Presión específica (kgf/cm ²)	460	
Secado	Estándar	Mezcla 3
Duración del ciclo (min)	60	
Temperatura máxima (°C)	180	
Cocción	Estándar	Mezcla 3
Duración del ciclo (min)	33	
Temperatura máxima (°C)	1238	
Densificación (g/cm ³)	2,296	2,303
Absorción de agua (%)	0,06	0,07

Tabla 4. Parámetros de proceso de la mezcla 3 en comparación con la composición estándar

Se realizó una prueba de Tukey para el ensayo de deformación pirolástica con el fin de mostrar las diferencias estadísticas entre la composición estándar y la mezcla 3. Según el gráfico de la Fig.4, la hipótesis nula no es cierta y, por tanto, los resultados son significativos y muestran una reducción del 23,8% (respecto a la media) de la deformación pirolástica de la mezcla 3 en comparación con la formulación estándar.

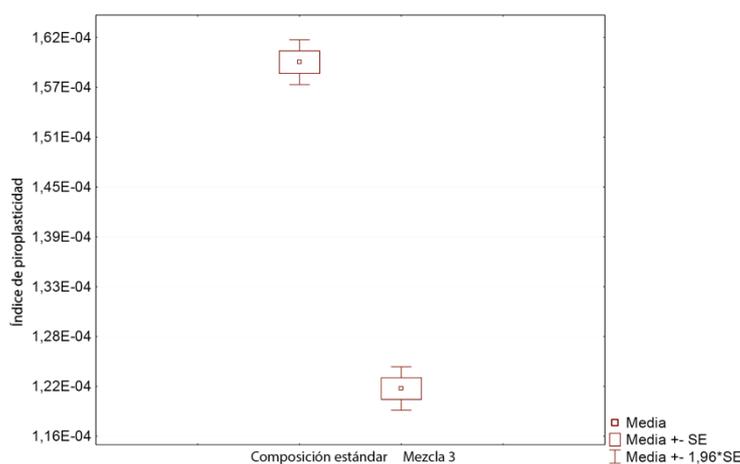


Figura 4. Comparativa del índice de pirolasticidad de la composición estándar y de la mezcla 3 a 1210 °C (SE: error estándar)

La microestructura de la composición estándar del gres porcelánico y la de la mezcla 3 tras la cocción se determinó mediante difracción de rayos-X y las cantidades de fases se cuantificaron mediante el método de Rietveld (Fig.5). Se observaron diferencias estadísticas entre todas las fases formadas (incertidumbre).

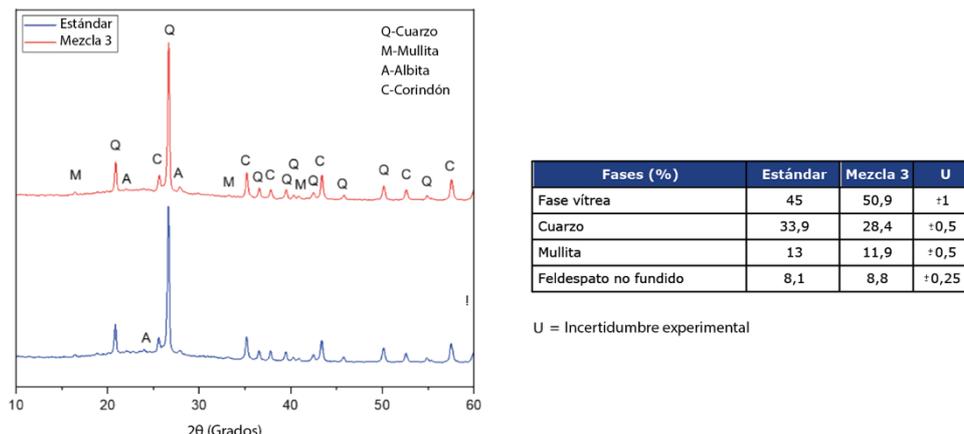


Figura 5. Difracción de rayos-X y cuantificación de las fases por el método de Rietveld de la composición estándar y de la mezcla 3

Teniendo en cuenta el residuo de la mezcla 3 (1,8% en peso a 44 μm), probablemente fue determinante el tamaño de las partículas para el mayor contenido de fase vítrea en la mezcla 3 en comparación con la composición estándar (al menos un 3,9% de aumento). La distribución de tamaños de partícula de la mezcla 3 es más fina en comparación con la composición estándar (Fig.6).

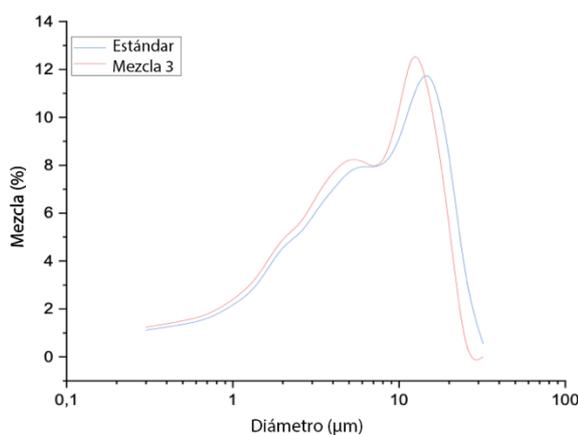


Figura 6. Distribución de tamaños de partícula de la composición estándar y de la mezcla 3

La mezcla 3 muestra una mayor superficie específica que la estándar (Tab.5).

Mezcla	Superficie específica (m ² /g)
Estándar	6,67
Mezcla 3	9,50

Tabla 5. Superficie específica de la composición estándar y de la mezcla 3

La reducción del tamaño de las partículas y el consiguiente aumento del área superficial es la fuerza motriz para el desarrollo de la sinterización por flujo viscoso y la formación de la fase vítrea [14,15]. Durante la sinterización, la fase vítrea rellenará los huecos entre las partículas sólidas y, por lo tanto, reducirá la porosidad del material cerámico, dando lugar a la densificación de la baldosa. La nanobohmita también ha reducido el contenido de cuarzo en las muestras, con un 4,5% menos de cuarzo en la mezcla 3 en comparación con la composición estándar. Lo mismo ocurre con la precipitación secundaria de mullita [12] para la mezcla 3, una reducción del 1% de mullita en comparación con la composición estándar (Fig.5). La estimación del contenido en óxidos de la fase vítrea para la mezcla 3 y la composición estándar se muestra en la Tab.6.

Óxidos (%)	Estándar	Mezcla 3	U
SiO ₂	76,3	75,6	±0,5
Al ₂ O ₃	7,7	10,0	±0,3
Na ₂ O	5,9	5,4	±0,2
K ₂ O	4,4	3,8	±0,1
CaO	3,3	3,0	±0,2
MgO	1,1	1,0	±0,2
Fe ₂ O ₃	1,1	1,0	±0,2
TiO ₂	0,2	0,2	±0,1

Tabla 6. Análisis químico (estimación) de la fase vítrea de la composición estándar y de la mezcla 3 (U = incertidumbre experimental)

Dentro de la incertidumbre experimental, los cambios en el contenido de óxidos de la fase vítrea para la mezcla 3 en comparación con la composición estándar fueron: Al₂O₃ (1,7% superior), K₂O (0,4% inferior) y Na₂O (0,1% inferior). Al margen de las pequeñas diferencias estadísticas, el K₂O y el Na₂O están relacionados con el contenido de feldespato no fundido de la mezcla 3 (8,8%) y de la composición estándar (8,1%). La diferencia en el contenido de alúmina se justifica por la adición de nanobohmita en las mezclas. Los iones Al³⁺, debido a su carácter anfótero, pueden actuar como modificadores de la red en coordinación octaédrica si hay un número suficiente de oxígenos no puenteados, así como sustituir a los iones Si⁴⁺ y actuar como formadores de red en coordinación tetraédrica. El reemplazo de Si⁴⁺ es el efecto más habitual del Al³⁺, reduciendo los oxígenos no puenteados y, por tanto, aumentando la viscosidad del fundido y mejorando la estabilidad térmica de los vidrios [16].

En los vidrios, los principales mecanismos que influyen en la viscosidad a altas temperaturas (debido a las fuertes vibraciones moleculares) son la resistencia de los enlaces, influida por la composición química, y el grado de ruptura de la red vítrea. La reducción de la piroplasticidad de la mezcla 3 en comparación con la composición estándar podría deberse a la entrada de iones Al³⁺ en la estructura de la fase vítrea en coordinación tetraédrica, actuando como formadores de vidrio durante la sinterización por flujo viscoso de las baldosas de gres porcelánico cuando los feldespatos se funden inicialmente [17]. Tras la disolución completa de los feldespatos, es probable que cualquier alúmina adicional disuelta en el vidrio fundido asuma una coordinación 5 o superior, comportándose así como un modificador de la red.

En exceso con respecto a la composición $Al/(Na^+ \cdot K^+ \cdot Ca^{2+})$ del feldespato, los iones Al^{3+} ya no van a actuar como formadores de red, ya que los iones Al^{3+} no se pueden compensar por los Na^+ , K^+ o Ca^{2+} de los feldespatos ya unidos a la estructura vítrea.

Por último, para confirmar la hipótesis de una mejor estabilidad térmica de las composiciones a alta temperatura, se llevó a cabo la determinación de la energía de activación. El intervalo de temperatura fue de 1100-1200 °C, que es el intervalo previo a la máxima densificación del gres porcelánico y en el que se produce un intenso flujo viscoso [11]. A 1100 °C, la diferencia en la energía de activación fue del 13,8%, aumentando a una diferencia del 46,8% a 1190 °C (Fig.7). Por lo tanto, había una barrera energética más alta en la mezcla 3 en comparación con la composición estándar. A 1200 °C, no se pudo medir la energía de activación del estándar debido a su alto grado de sinterización.

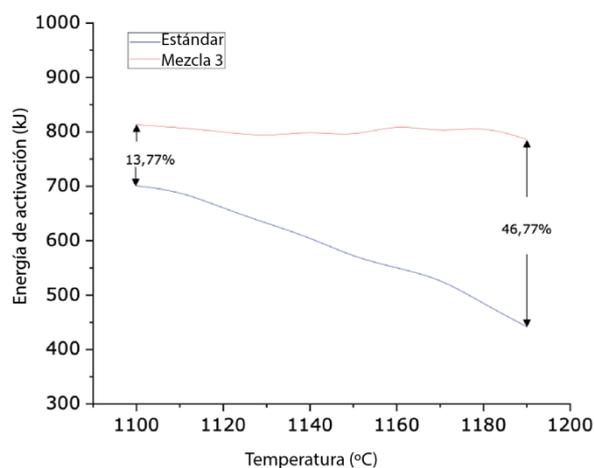


Figura 7. Energía de activación de la composición estándar y de la mezcla 3

La mayor energía de activación en la mezcla 3 respecto a la composición estándar probablemente ayudó a reducir la deformación pirop lástica. Las energías de activación de este trabajo coinciden con las de la bibliografía [11]. Las energías de activación del flujo viscoso a 1200 °C para el gres porcelánico, calculadas por el método de Arrhenius, son de 656,9-945,6 kJ/mol para las composiciones más ricas en feldespatos sódicos, y de 297,1-393,3 kJ/mol para la más rica en feldespatos potásicos. En este trabajo, las energías fueron de 442-815 kJ/mol para todo el intervalo de temperaturas y composiciones. Las mezclas de este trabajo mostraron mayor contenido de feldespatos sódicos y son, por tanto, consistentes con la bibliografía reportada.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado el efecto de la adición de nanosílice y nanoboehmita sobre la deformación piropiástica de una composición de gres porcelánico mediante diseño de mezclas, regresión múltiple y superficies de respuesta. Las principales conclusiones son:

- El diseño de mezclas fue un procedimiento potente para evaluar el efecto de las nanopartículas sobre la deformación piropiástica de la composición de gres porcelánico.
- El aumento del contenido de nanosílice aumentó la deformación piropiástica del gres porcelánico estándar. Probablemente, la difusión de sílice ha afectado al comportamiento en la sinterización de la composición de gres porcelánico.
- La mejor (menor) deformación piropiástica fue la de la mezcla con 5% en peso de nanoboehmita a 1210 °C. La prueba de Tukey mostró una mejora del 23,8% (reducción de la deformación piropiástica) respecto al estándar.
- Mediante el análisis de difracción de rayos X se observó una mayor cantidad de fase vítrea para la mezcla 3 en comparación con la composición estándar. La composición química de la fase vítrea desempeña un papel clave en la deformación piropiástica.
- Debido a la naturaleza anfótera de los iones Al^{3+} , éstos actúan como formadores de vidrio en la fase vítrea, mejorando la estabilidad térmica de la composición.
- La determinación de la energía de activación mostró un aumento de la barrera energética del 43,8% a 1190 °C para la mezcla 3 en comparación con la composición estándar.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Buchtel A M, Carty W M, Noirot M D, 2004. Pyroplastic deformation revisited. En *Whitewares and Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings* (25–42). <https://doi.org/10.1002/9780470291177.ch5>
- [2] Bresciani A, Spinelli B, 2012. Porcelain tile pyroplastic deformation during firing and post-firing variations of planarity. Germany: *Ceramic Forum International* 89, E41–E45.
- [3] Porte F, Brydson R, Rand B, Riley F L, 2004. Creep viscosity of vitreous China. *Journal of the American Ceramic Society* 87, 5, 923–928. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00923.x>
- [4] Zanelli C, Raimondo M, Guarini G, Dondi M, 2011. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 16, 3251–3260. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.020>
- [5] Carter C B, Norton M G, 2007. *Ceramic materials: Science and Engineering*. New York: Springer.
- [6] Carty W M, 2002. Observations on the glass phase composition in porcelains. United States: *Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings* 23, 79–94. <https://doi.org/10.1002/9780470294734.ch22>
- [7] Melchiades F G, Boschi A O, Dos Santos L R, Dondi M, Zanelli C, Paganelli M, Mercurio V, 2014. El fenómeno de la piroplasticidad em baldosa de gres porcelánico. Castellón: Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, QUALICER.
- [8] Belnou F, Goeuriot D, Goeuriot P, Valdivieso F, 2004. Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain: Effect on reactivity and mullitisation. *Ceramics International* 30, 6, 883–892. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.10.009>
- [9] Ribeiro A et al, 2020. Determinación de la densidad aparente de baldosas cerámicas utilizando agua: Validación del método. Castellón Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, QUALICER.
- [10] Zanelli C, Raimondo M, Guarini G, Dondi M, 2011. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 16, 3251–3260. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.020>
- [11] Conceição M M, Fernandes Jr V J, Sinfronio F S M, Santos J C O, Silva M C D, Fonseca V M, Souza A G, 2005. Evaluation of isothermal kinetic of sweetener. *Journal of Thermal Analysis* 79, 2, 263–266. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0046-6>
- [12] Zanelli C et al, 2004. Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. Castellón Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, QUALICER 247–259.
- [13] Riella H G, Franjndlich E U C, Durazzo M, 2002. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 7, 3, 33–36.
- [14] Restrepo J J, Dinger D R, 2003. Controle da deformação piropástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatométrica. *Cerâmica Industrial* 8, 4, 37–48.
- [15] Chakravorty A K, Ghosh D K, 1991. Kaolinite–mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase. *Journal of the American Ceramic Society* 74, 6, 1401–1406. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04119.x>
- [16] Barsoum M, 2003. *Fundamentals of ceramics*. 2nd ed. London: IOP Publishing.
- [17] Amorós J L, Orts M J, García-Ten J, Gozalbo A, Sánchez E, 2007. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 5, 2295–2301. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.07.005>
- [18] Navarro J M F, 1991. El estado vítreo y la estructura de los vidrios. *El Vidrio*. 2^a ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas 47–123.
- [19] Conte S, Zanelli C, Ardit M, Cruciani G, Dondi M, 2020. Phase evolution during reactive sintering by viscous flow: Disclosing the inner workings in porcelain stoneware firing. *Journal of the European Ceramic Society* 40, 4, 1738–1752. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.030>