

# BALDOSAS CERÁMICAS ESPESORADAS: CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO

**Elisa Rambaldi <sup>1</sup>, Luca Magni <sup>2</sup>, Cristina Siligardi <sup>2</sup>**

**<sup>1</sup> ITALCER Group, Italia**

**<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería "Enzo Ferrari", Universidad de Módena y Reggio Emilia, Italia**

## RESUMEN

En el último año, la sustitución de la arcilla ucraniana por otras arcillas reveló una pérdida de rendimiento técnico en las mezclas experimentales a escala de laboratorio y, en particular, se observó una baja resistencia general al ensayo de impacto, especialmente en las baldosas cerámicas espesoradas (de más de 20 mm de espesor). En la presente investigación, se consideró el papel desempeñado por diferentes materias primas fundentes en el comportamiento de densificación y cristalización durante la cocción. Se consideró el índice cristalino y se correlacionó con las propiedades mecánicas (tenacidad a la fractura, módulo de elasticidad y resistencia a la flexión). Se investigó la posibilidad de reforzar una composición estándar para baldosas de gres porcelánico, mediante la adición de polvos de alúmina. Los resultados obtenidos muestran que el aumento de la resistencia al agrietamiento puede atribuirse al aumento del índice cristalino y, en particular, a la presencia de partículas de alúmina, ya que la tenacidad a la fractura de estas partículas es superior a la de la matriz vítrea.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las baldosas cerámicas esmaltadas, de más de 20 mm de espesor, se fabrican a partir de mezclas tradicionales de gres porcelánico. Su facilidad de instalación permite utilizarlas en exteriores, incluso en superficies irregulares.

Con el conflicto entre Rusia y Ucrania, las condiciones logísticas para el suministro de materias primas cambiaron y, en particular, faltó un importante componente del gres porcelánico, la arcilla ucraniana. Esta arcilla es especialmente adecuada para conferir plasticidad a la composición en crudo y estabilidad dimensional a la baldosa sinterizada. Su sustitución por otras arcillas era difícil, al menos al principio, lo que se traducía en una pérdida de rendimiento técnico en las composiciones experimentales.

A escala de laboratorio, los trabajos experimentales se orientaron hacia el diseño de una nueva mezcla que fuera plástica en crudo y estable durante el ciclo de cocción. Posteriormente, se evaluó el comportamiento con baldosas esmaltadas. En algunas mezclas, se observó un aumento de un fenómeno impropriadamente llamado "corazón negro" en baldosas esmaltadas cocidas y se observó también una baja resistencia general al ensayo de impacto "CSTB choc répété" (CSTB CAHIER 3778\_V4 Anexo 11).

El objetivo de este trabajo es mejorar la tenacidad a la fractura de las composiciones de gres porcelánico. En general, los mecanismos de refuerzo se basan en el control de los defectos y la tenacidad [1]. Mientras que el primer enfoque se refiere al control de los defectos críticos, mediante el análisis del proceso y la identificación de su origen, el segundo, que actúa sobre las características microestructurales, está dirigido a conseguir materiales caracterizados por una alta fiabilidad y una mayor resistencia a la fractura. El control de los defectos críticos no parece ser un método viable en estos materiales. En cuanto al segundo enfoque, existen varias formas de modificar la microestructura y aumentar la tenacidad de una matriz cerámica: (i) transformación de tenacidad, (ii) cristalización in situ de segundas fases de forma alargada, (iii) adición de partículas cerámicas de alta resistencia, partículas metálicas y fibras cortas y largas y, (iv) oxidación metálica directa.

En la presente investigación, se estudió el papel desempeñado por diferentes materias primas fundentes (feldespato sódico, feldespato potásico) en el comportamiento de densificación y cristalización durante la cocción. Se consideró el índice cristalino y se correlacionó con las propiedades mecánicas (tenacidad a la fractura, módulo de elasticidad y resistencia a la flexión). Además, se investigó la posibilidad de reforzar una composición estándar para baldosas de gres porcelánico mediante la adición de polvos de alúmina.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

Para desarrollar tres nuevos fundentes (W5, W10 y W15, respectivamente), se añadió un vidrio sodocálcico reciclado - procedente de la recogida selectiva urbana y no apto para su recuperación en la industria del vidrio- en una proporción del 5-10-15 % en peso mezclado con un feldespato sódico tradicional (W0).

La composición química del vidrio reciclado, del feldespato sódico y de los nuevos fundentes se indica en la Tab. I. Se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX).

La composición mineralógica del vidrio reciclado se muestra en la Tab. II. Se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) y se utilizó el método de refinamiento de Rietveld con el software GSAS para los análisis cuantitativos. En la Tab. III, se muestra la distribución de tamaños de partícula en términos de percentiles.

Desde el punto de vista químico, con respecto al feldespato sódico W0 (sin vidrio reciclado), los nuevos fundentes se caracterizan por una menor cantidad de alúmina y una mayor cantidad de óxidos fundentes (CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O). Además, la cantidad de carbono orgánico (C) aumenta significativamente debido a las impurezas contenidas en el vidrio reciclado.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PPC	C	S
Vidrio reciclado	72,8	1,5	0,1	0,3	9,2	3,4	11,8	0,7	0,0	0,62	0,01
W0	70,1	17,8	0,1	0,3	1,3	0,2	9,0	0,6	0,6	0,05	0,01
W5	70,2	17,0	0,1	0,3	1,7	0,3	9,1	0,6	0,6	0,8	0,01
W10	70,3	16,2	0,1	0,3	201	0,5	9,3	0,7	0,5	0,10	0,01
W15	70,5	15,4	0,1	0,3	2,5	0,7	9,5	0,7	0,5	0,14	0,01

**Tabla I** – Composición química del vidrio reciclado, del feldespato sódico y de los nuevos fundentes (% en peso).

	Cuarzo	Fase amorfa
% en peso	2	98

**Tabla II** – Composición mineralógica del vidrio reciclado (% en peso).

	d(10)	d(50)	d(90)
μm	5,04	23,73	66,23

**Tabla III** – Distribución de tamaños de partícula del vidrio reciclado en términos de percentiles (d).

Las composiciones cerámicas se prepararon sustituyendo el feldespato sódico tradicional por los nuevos fundentes (W5, W10, W15), como se muestra en la Tab. IV.

Las composiciones cerámicas contienen un 40 % en peso de arcillas, un 10 % de arena caolinítica y un 50 % de fundentes: W0 (feldespato sódico puro sin vidrio reciclado), W5, W10 y W15. Estas composiciones se denominan C0 (sin vidrio reciclado), C3 (con un 3 % de vidrio reciclado), C5 (con un 5 % de vidrio reciclado), C7 (con un 7 % de vidrio reciclado).

Materias primas	C0	C3	C5	C7
Arcillas	40	40	40	40
Arenas caoliníticas	10	10	10	10
W0	50	-	-	-
W5	-	50	-	-
W10	-	-	50	-
W15	-	-	-	50

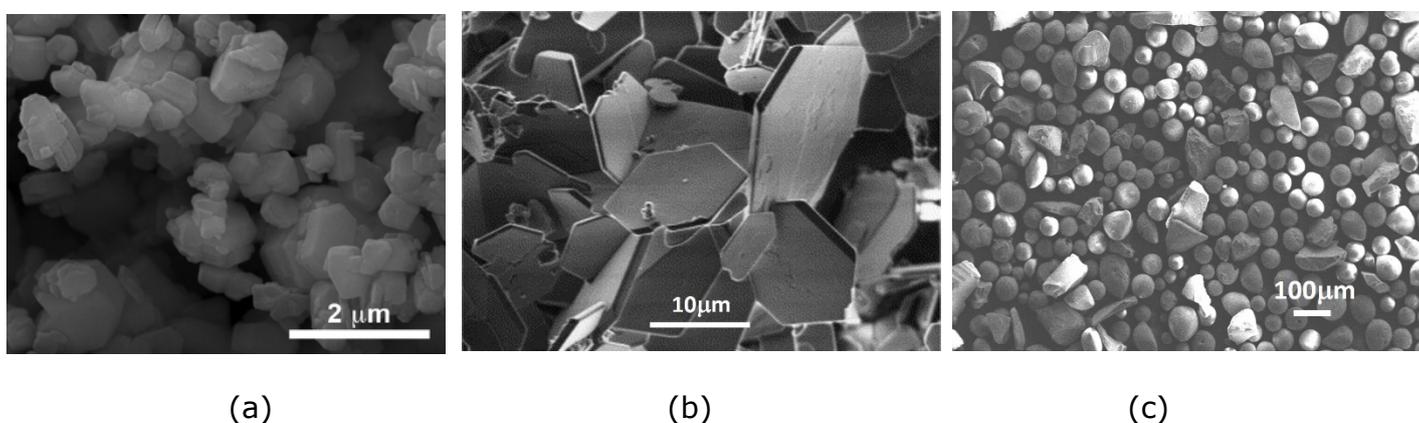
**Tabla IV** – Nomenclatura y composición (% en peso) de las composiciones cerámicas.

Para desarrollar composiciones cerámicas de alta resistencia, se han utilizado tres polvos de alúmina:

- Alúmina amorfa, gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – denominada AA
- Placas de alúmina,  $\alpha$ -alúmina - denominada AP
- Esferas de alúmina,  $\alpha$ -alúmina - denominada AS

Las características morfológicas de las alúminas se observaron mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) y las imágenes se muestran en la Fig. 1.

Estos materiales se añadieron en un porcentaje fijo, 5 % en peso, en la composición cerámica de mayor rendimiento elegida en función de los resultados de los ensayos.



**Figura 1** – Micrografías MEB-SE de los polvos de alúmina: alúmina amorfa, AA (a); placas de alúmina, AP (b) y esferas de alúmina, AS (c).

Todas las mezclas se prepararon moliendo vía húmeda las materias primas en una jarra de porcelana durante 20 minutos y los polvos secos, humectados con un 7 % en peso de agua, se prensaron uniaxialmente a 30 MPa para obtener probetas de forma circular (50 mm de diámetro y 7 mm de altura) o rectangular (50x100 mm y 7 mm de altura).

El comportamiento en la sinterización se evaluó cociendo las probetas a cinco temperaturas diferentes en un horno de rodillos de laboratorio y midiendo la absorción de agua y la contracción lineal.

Sobre las probetas cocidas se determinó la composición mineralógica cuantitativa y se calculó el Índice Cristalino, según la siguiente ecuación:

$$\text{Índice Cristalino} = \frac{\% \text{ fases nuevas} (*)}{\% \text{ fase residual} + \% \text{ fase amorfa}} \times 100$$

Las prestaciones mecánicas se evaluaron mediante la resistencia a la flexión (mediante ensayo de flexión en tres puntos), el módulo de Young, el módulo de Weibull, la dureza Vickers y la tenacidad a la fractura.

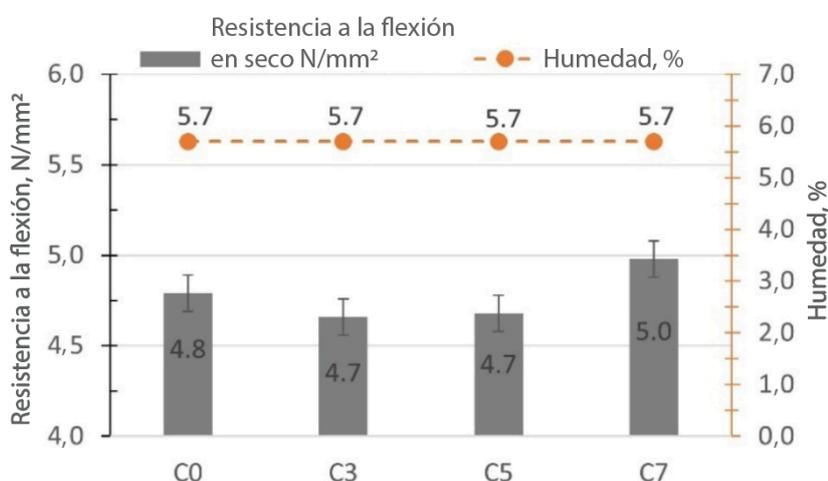
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la Tab. V queda claro que la composición química de las composiciones cerámicas muestra una disminución de la alúmina de C0 a C7 con el aumento del contenido de vidrio reciclado, y un aumento de los óxidos CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O y del carbono orgánico (C) hasta el 0,20 %.

Examinando el gráfico de la Fig. 2, es interesante observar que, manteniendo constante la humedad de las probetas, la resistencia a la flexión de las probetas secas parece no variar de C0 a C5, pero en la muestra C7 aumenta un poco. Puede estar relacionado con la mayor cantidad de carbono orgánico que puede mejorar la plasticidad de las muestras en crudo.

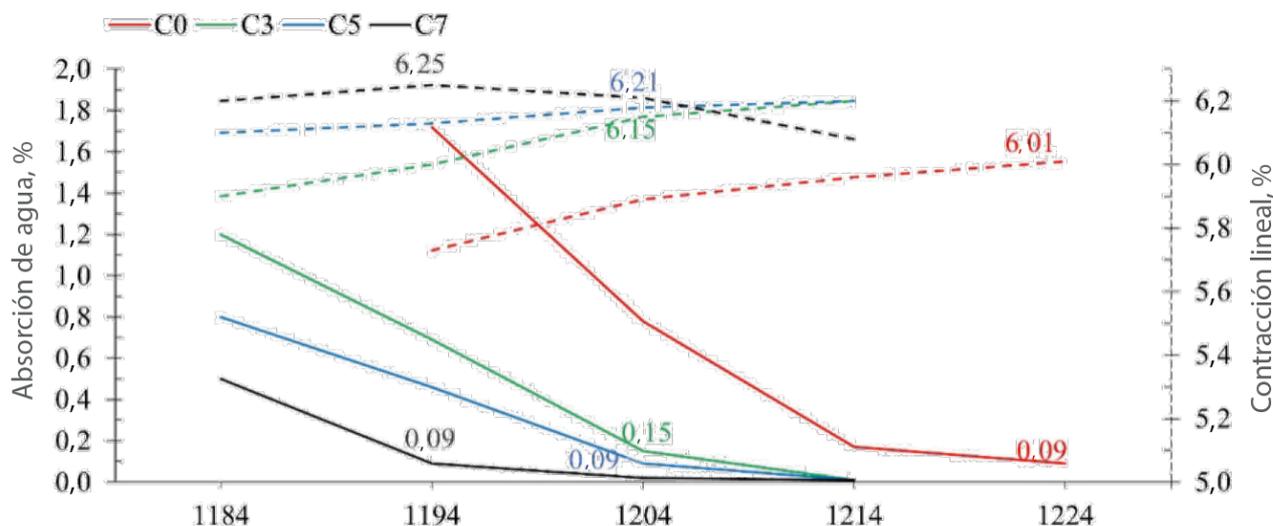
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PPC	C	S
C0	70,3	18,3	0,5	0,7	1,0	0,3	3,3	1,8	3,9	0,05	0,01
C3	70,4	17,5	0,5	0,7	1,4	0,5	3,5	1,8	3,8	0,08	0,01
C5	70,6	16,7	0,5	0,7	1,8	0,6	3,6	1,8	3,8	0,11	0,01
C7	70,7	15,9	0,5	0,7	2,2	0,8	3,8	1,8	3,7	0,20	0,01

**Tabla V** – Composición química de las mezclas cerámicas (% en peso).



**Figura 2** – Características de las piezas crudas en términos de resistencia a la flexión (histograma) y contenido de humedad (puntos naranjas).

Los resultados del comportamiento en la cocción se muestran en la Fig. 3 en términos de absorción de agua y contracción lineal. De la composición C0, sin vidrio reciclado, a la C7 con un 7 % de vidrio reciclado, se evidencia una reducción significativa de la temperatura óptima de sinterización: de 1224 °C a 1194 °C. Al mismo tiempo, se observa una menor estabilidad térmica: la línea negra de puntos muestra una expansión después de la temperatura óptima de cocción, 1194 °C, hasta 1214 °C.



**Figura 3** – Comportamiento en la cocción de las composiciones cerámicas.

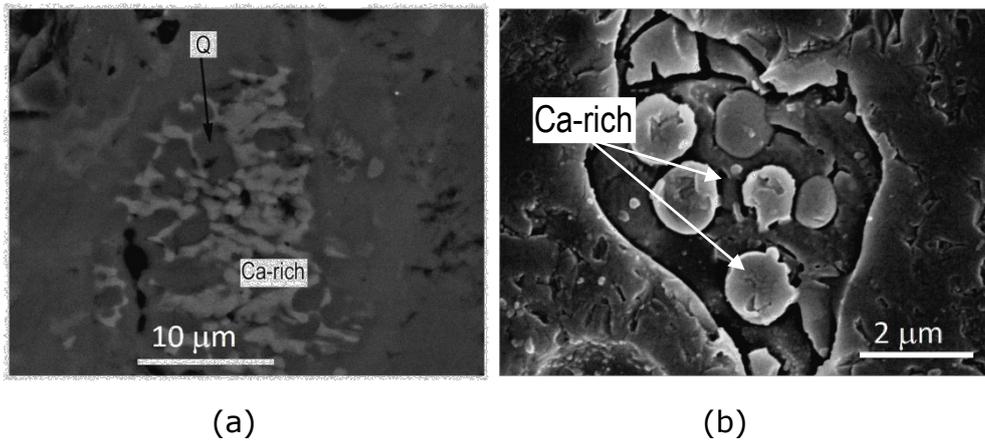
En la Tab. VI se muestra la composición mineralógica de las mezclas. Las nuevas mezclas, C3, C5, C7, aunque se cuecen a una temperatura inferior con respecto a la referencia C0 sin vidrio reciclado, se caracterizan por una mayor cantidad de nuevos cristales formados. En particular, la muestra C7 contiene la mayor cantidad de bytownita, una plagioclasa rica en Ca.

El índice cristalino, que representa un indicador de los nuevos cristales formados durante la cocción, indica la capacidad de las materias primas para interactuar sinérgicamente durante la cocción. En la composición C7, este índice es el más elevado, incluso si se cuece a una temperatura 30 °C inferior con respecto a la de la referencia C0.

Asimismo, las micrografías MEB indican la presencia de fases ricas en Ca (Fig. 4).

Temperatura de cocción	1224°C	1204°C	1204°C	1194°C	1204°C	1204°C	1204°C
	<b>C0</b>	<b>C3</b>	<b>C5</b>	<b>C7</b>	<b>C7AA</b>	<b>C7AP</b>	<b>C7AS</b>
Cuarzo	26	26	25	26	26	25	26
Mullita	4	4	2	1	9	2	1
Bytownita	-	2	6	11	10	12	11
Albita	6	5	5	7	5	5	7
Feldespat-K	1	1	1	1	1	1	1
α-alúmina	-	-	-	-	-	5	5
Fase amorfa	63	62	61	54	62	61	54
Tot.	100	100	100	100	100	100	100
<b>Índice cristalino</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>14</b>	<b>23</b>	<b>16</b>	<b>15</b>

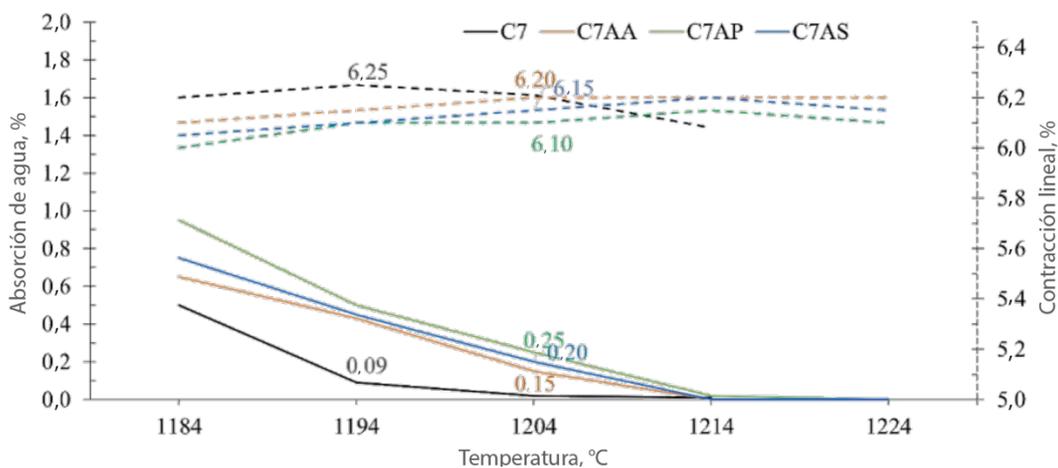
**Tabla VI** – Composición mineralógica de las composiciones cerámicas (% en peso).



**Figura 4** – Micrografías MEB de la composición C7 cocida a 1194 °C mostrando la presencia de (a) fases ricas en calcio (Ca-rich) en el interior de un grano de cuarzo (Q) o (b) partículas esféricas.

Se ha elegido la composición C7 para preparar nuevas mezclas con un 5 % en peso de aditivos de alúmina: alúmina amorfa (C7AA), plaquetas de  $\alpha$ -alúmina (C7AP) y esferas de  $\alpha$ -alúmina (C7AS).

Como se muestra en la Fig. 5, el comportamiento de cocción de estas nuevas mezclas muestra un aumento de la temperatura óptima de cocción, de 1194 °C a 1204 °C (véanse las líneas continuas). Las líneas discontinuas muestran una mejora significativa de la estabilidad térmica respecto a C7, también a la temperatura más alta, 1224 °C.

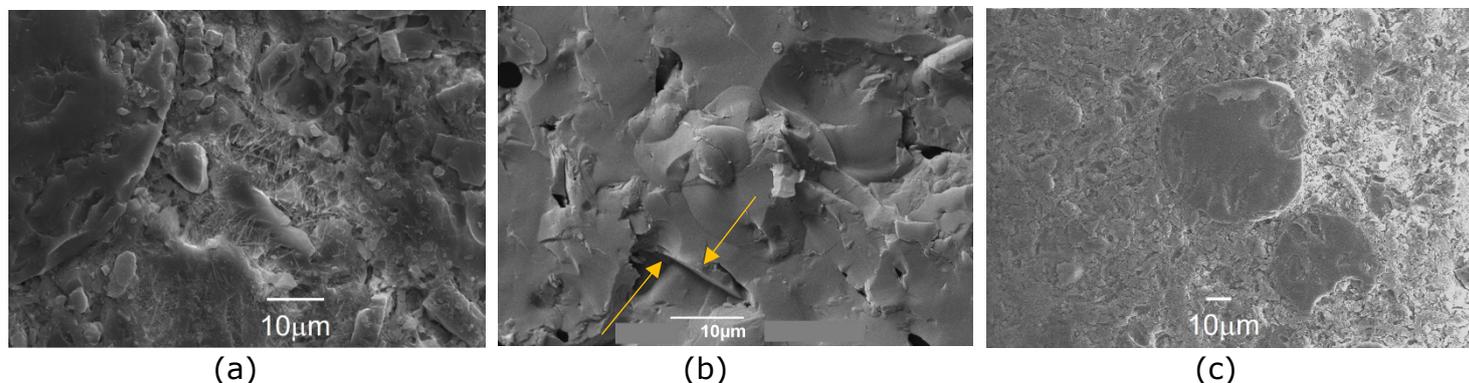


**Figura 5** – Comportamiento en la cocción de los composites cerámica-cerámica.

El índice cristalino (Tab. VI) es el más alto en C7AA (23 %) que contiene alúmina amorfa que puede reaccionar con las materias primas, dando lugar a la formación de mullita hasta un 9 % en peso [2].

El corindón,  $\alpha$ -alúmina, se añadió (5 % en peso) en forma de plaquetas o esferas en C7AP y C7AS, respectivamente, y no es una fase nueva que se forme durante la sinterización, por lo que no contribuye a aumentar el índice cristalino. En estas muestras, el índice cristalino sigue siendo similar al del C7, pero siempre superior al del C0 (véase la Tab. VI).

Las micrografías MEB muestran los cristales de mullita de forma acicular en la superficie atacada de C7AA (Fig. 6a), las plaquetas de  $\alpha$ -alúmina incrustadas en la matriz cerámica en C7AP (véase la flecha amarilla en Fig. 6b) y las esferas de  $\alpha$ -alúmina en C7AS (Fig. 6c).



**Figura 6** – Micrografías MEB de C7AA cocida a 1204 °C (a), C7AP cocida a 1204 °C (b) y C7AS cocida a 1204 °C (c).

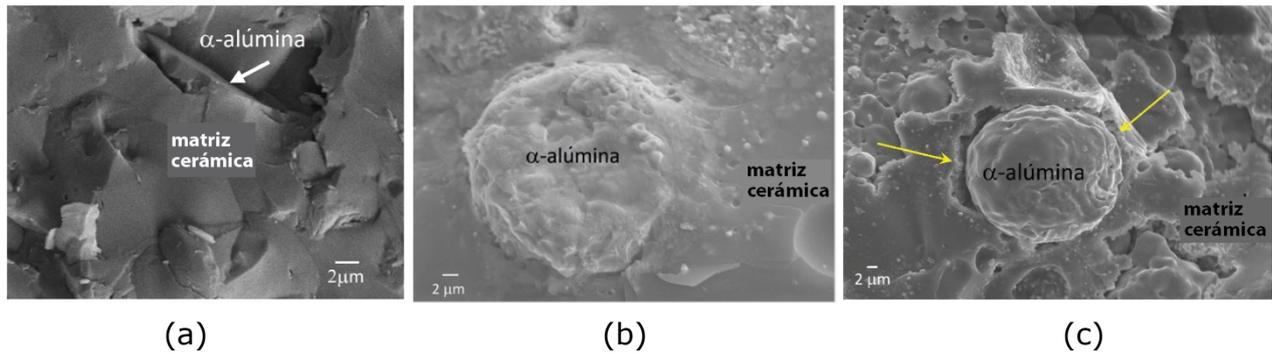
Las prestaciones mecánicas (Tab. VII) de estas nuevas composiciones han mejorado. En particular, la resistencia a la flexión y el módulo de Young aumentan significativamente, sobre todo en la C7AP que contiene plaquetas de alúmina.

El módulo de Weibull, un parámetro estadístico que indica la fiabilidad de un material, mejora en C7AA y C7AP, mientras que en C7AS es el más bajo. Es importante evaluar la microestructura de estas muestras y las interfaces de  $\alpha$ -alúmina con la matriz cerámica (Fig. 7). En la composición C7AP se observó siempre una adhesión bastante buena (Fig. 7a). En la composición C7AS la adhesión de las esferas de alúmina no siempre es buena y a veces se observan despegados parciales (véase la flecha amarilla en la micrografía MEB de la Fig. 7c). Esto disminuye significativamente la fiabilidad del material.

La dureza Vickers mejora ligeramente y la tenacidad a la fractura mejora en todas las nuevas composiciones con alúmina, especialmente en C7AP y C7AS con plaquetas o esferas de  $\alpha$ -alúmina.

Temperatura de cocción	1224°C	1194°C	1204°C	1204°C	1204°C
	<b>C0</b>	<b>C7</b>	<b>C7AA</b>	<b>C7AP</b>	<b>C7AS</b>
Resistencia mecánica, MPa	53	58	62	85	73
Módulo de Young, GPa	38	40	44	62	52
Módulo de Weibull, m	8	6	15	18	5
HV, GPa	nd	5,8	5,9	6,1	6,0
K <sub>IC</sub> MPa.m <sup>0.5</sup>	nd	1,6	1,8	2,1	2,0

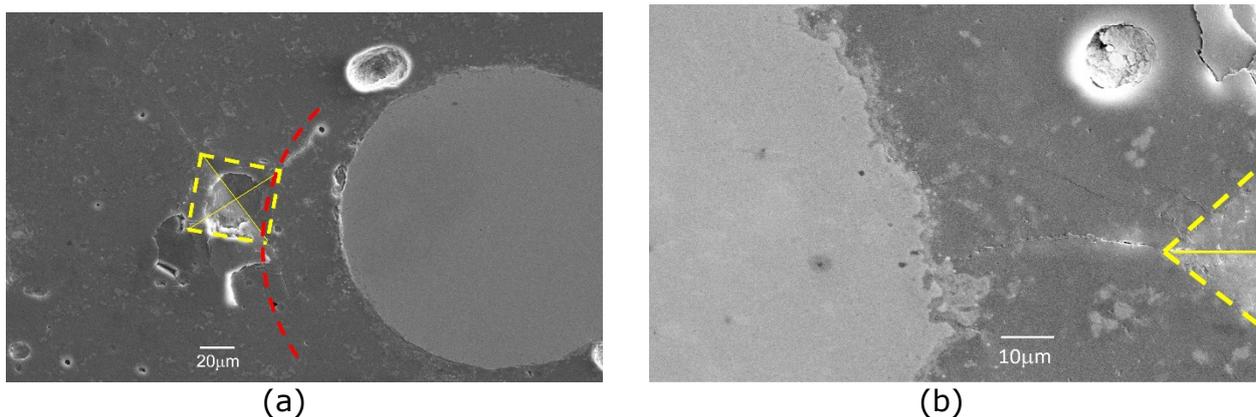
**Tabla VII** – Comportamiento mecánico de las mezclas cerámicas.



**Figura 7** – Micrografías MEB de C7AP cocida a 1204 °C (a), C7AS cocida a 1204 °C (b) y C7AS cocida a 1204 °C con flechas que indican despegados parciales (c).

Los mecanismos de refuerzo se muestran esquemáticamente para la muestra de C7AS con esferas de alúmina, en términos de desviación de la grieta y atrapamiento de la grieta [3].

En la Fig. 8, las líneas de puntos amarillas representan la indentación Vickers, y la curva de puntos rojos representa la desviación de la grieta.



**Figura 8** – Micrografías MEB de C7AS cocida a 1204 °C que muestran la desviación de la grieta (a) y el atrapamiento de la grieta (b). Las líneas amarillas representan la indentación Vickers y la línea roja muestra la trayectoria de desviación.

## 4. CONCLUSIONES

En conclusión, los nuevos fundentes pueden reducir significativamente el uso de feldespatos naturales y la temperatura de sinterización de las baldosas cerámicas (al menos 10 °C más baja). Además, las prestaciones mecánicas de los composites cerámica-cerámica mejoran notablemente, en particular la tenacidad a la fractura.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Maity, B.K. Sarkar, Development of high strength whiteware bodies, *Journal of the European Ceramic Society*, 16(10), 1996, 1083-1088.
- [2] L.N.L. Santana, J. Gomes, R.R. Menezes, G.A. Neves, H.L. Lira, A.M. Segadaes, Microstructure development of clays upon heat treatment: Kinetics and equilibrium, *Applied Clay Science*, 135,2017, 325-332.
- [3] C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G.P. Pellacani, V. Cannillo, Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, *Journal of the European Ceramic Society*, 21(6), 2001, 785-793.