

CURVATURAS DIFERIDAS EN BALDOSAS CERÁMICAS DE REVESTIMIENTO POROSAS

**⁽¹⁾ V. Cantavella, ⁽¹⁾ A. Moreno, ⁽¹⁾ A. Mezquita, ⁽¹⁾ F. Gilabert,
⁽²⁾ J. Barber, ⁽²⁾ A. Palanques**

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)

Universitat Jaume I. Castellón. España

⁽²⁾ Cerámica Saloni, S.A. San Juan de Moró. España

RESUMEN

En el presente trabajo se analizan los factores que afectan a las curvaturas en diferido de piezas de revestimiento porosas. Para ello se seleccionaron dos modelos industriales de azulejo blanco, de formato 600x300 mm, y que presentaban diferente curvatura diferida. Se cocieron, en condiciones industriales, piezas de ambos modelos y se determinó la evolución de la curvatura a lo largo de 60 días. Asimismo se procedió a la caracterización mecánica completa de las mismas.

Finalmente se desarrolló un modelo con el que fue posible estimar la evolución de la curvatura a lo largo del tiempo y comprender los mecanismos por los que ésta se produce. Los valores proporcionados por el modelo concuerdan muy bien con los experimentales en todo el periodo de tiempo analizado.

1. INTRODUCCIÓN

Las curvaturas en diferido son aquéllas que cambian después de que las piezas hayan salido del horno. Este fenómeno es especialmente acusado en el caso de baldosas de revestimiento porosas y de gres porcelánico; aunque cualitativamente el cambio de curvatura es diferente en ambos tipos de productos. En las baldosas de revestimiento la evolución suele ser hacia la concavidad (esta es una de las razones por las que se intenta que las piezas tengan, a la salida del horno, una ligera curvatura convexa); mientras que las piezas de gres porcelánico suelen tener en primer lugar una evolución hacia la concavidad y luego hacia la convexidad [1].

En principio son pocos los factores que podrían producir las curvaturas diferidas: expansión del soporte, tensiones residuales y fluencia (comportamiento no elástico de los soportes), aunque son muchos los que pueden, indirectamente, modificarlas: espesor del soporte, engobe y esmalte, módulos de elasticidad, velocidad de calentamiento y enfriamiento, coeficientes de dilatación lineal de las capas, porosidad abierta, etc. Por ello, las curvaturas diferidas representan un problema complejo en condiciones industriales.

A lo anterior hay que añadir que las curvaturas diferidas se desarrollan a lo largo de periodos largos, que pueden alcanzar una semana o más. Esto impide hacer correcciones inmediatas en el proceso, a diferencia de lo que ocurre con las curvaturas inmediatas (las que presenta la pieza a la salida del horno).

2. MEDIDA DE LA CURVATURA DIFERIDA

Para analizar el problema de las curvaturas diferidas se seleccionaron dos modelos de azulejo blanco, ambos de formato 600 x 300 mm:

- Modelo A: Baldosas con aplicación de esmalte brillante. Presentan una marcada curvatura en diferido.
- Modelo B: Baldosas con aplicación de esmalte mate. Presentan una curvatura en diferido significativamente inferior a las del modelo A.

Las piezas de los dos modelos fueron cocidas en condiciones industriales, a una temperatura máxima de 1150 °C y con un ciclo de 65 min. Tras su salida del horno se midió la curvatura diferida durante un periodo de 2 meses, analizando 5 piezas de cada modelo. En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos. La curvatura inicial de las piezas (a tiempo cero) no se puede representar en una escala logarítmica, por lo que se muestra como un segmento horizontal.

Se observa cómo, en los dos casos, la curvatura final es prácticamente la misma (ligeramente inferior a 0,5 mm), aunque las curvaturas iniciales son muy diferentes (2,07 y 1,45 mm para los modelos A y B respectivamente). También se constata que la relación entre curvatura y logaritmo del tiempo es prácticamente

lineal en el intervalo analizado, que cubre desde las 2 horas hasta los 2 meses después de la cocción.

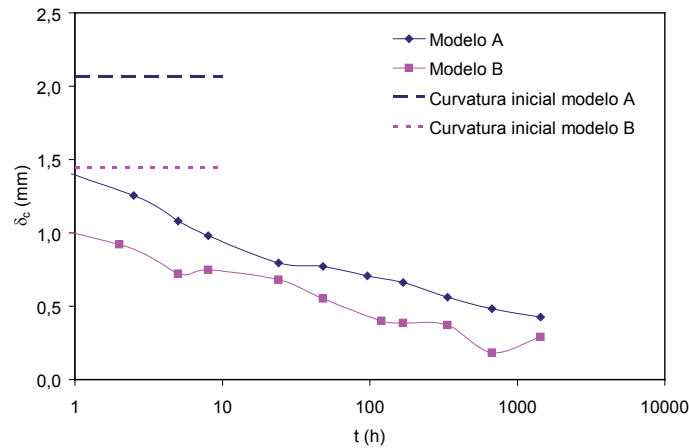


Figura 1. Evolución de la curvatura diferida de las piezas de los modelos A y B.

3. CARACTERIZACIÓN

3.1. Módulo de elasticidad.

El módulo de elasticidad del soporte se puede determinar con facilidad a partir de un ensayo de tracción. El del esmalte, si éste es homogéneo, se puede medir utilizando ensayos de indentación; sin embargo, el engobe presenta mayores dificultades ya que su porosidad dificulta obtener resultados precisos por indentación y, por otra parte, conformar una probeta de engobe que se pudiera ensayar a flexión podría conducir a que sus propiedades fueran diferentes a las que presenta una capa delgada.

Para resolver esta dificultad se realizaron probetas con un espesor fijo de la capa de soporte ($h_s=7,56$ mm) y variable de las capas de engobe ($h_g=0$ / 160 / 349 / 539 μm) y esmalte ($h_v=328$ / 692 / 776 μm), y se determinó el módulo de elasticidad efectivo de las probetas (E_{ef}). E_{ef} es el módulo que tendría una pieza homogénea, de las mismas dimensiones y que presentara la misma curva carga/desplazamiento que la ensayada. E_{ef} se puede relacionar con los espesores de las capas de engobe y esmalte, así como con los módulos de elasticidad de las mismas, obteniéndose:

$$\frac{E_{ef}}{E_s} = \frac{4}{(1+h'_g+h'_v)^3} \left[\begin{aligned} &(1-E'_g)(1-z'_0)^3 + \\ &+(E'_g-E'_v)(1+h'_g-z'_0)^3 + \\ &+z_0'^3 + E'_v(1+h'_g+h'_v-z'_0)^3 \end{aligned} \right]$$

Ecuación 1.

$$z'_0 = 1 + \frac{E'_g h_g'^2 + E'_v h_v'(2h'_g + h'_v) - 1}{2(E'_g h'_g + E'_v h'_v + 1)}$$

Ecuación 2.

El significado de los parámetros que aparecen en las ecuaciones anteriores se indica en el apartado 6.

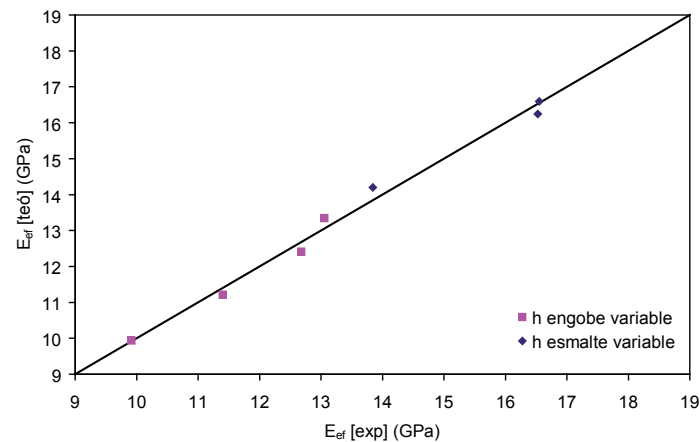


Figura 2. Representación del módulo de elasticidad teórico (ecuación 1) en función del experimental.

En la figura 2 se ha representado el módulo de elasticidad teórico (calculado empleando la ecuación 1) en función del experimental, para los ensayos realizados con los diferentes espesores de engobe y esmalte del modelo A, comprobándose la buena concordancia entre los valores teóricos y los experimentales. A partir de este ajuste se determinaron los módulos de elasticidad que se muestran en la tabla 1.

E_s (MPa)	9.93
E_g (MPa)	32.4
E_v (MPa)	34.7

Tabla 1. Módulos de elasticidad de las diferentes capas.

3.2. Fluencia.

La fluencia consiste en la deformación de un material bajo la aplicación de una carga constante [2, 3]. Se trata, por tanto, de un proceso irreversible. Para cuantificar la fluencia se empleó el dispositivo que se muestra en la figura 3. Con él es posible aplicar una carga constante, mediante una serie de masas, y registrar la evolución de la deformación en función del tiempo.

En la figura 4 se presenta la flecha de deformación para todas las probetas de soporte analizadas, así como el valor ajustado a la ecuación semiempírica:

$$w = A \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right) \right] + \frac{FS^3}{12b\eta h^3} t$$

Ecuación 3.

A , τ y β son parámetros de ajuste empíricos. El significado de los demás parámetros se indica en el apartado 6.

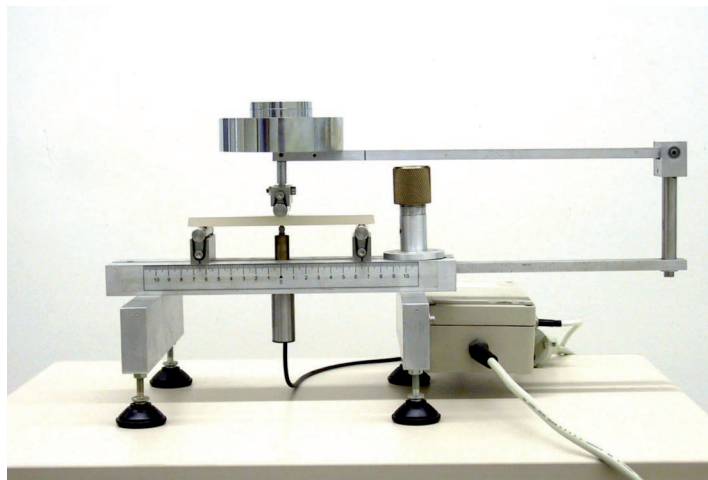


Figura 3. Dispositivo empleado para la medida de la fluencia en probetas cerámicas.

El mismo procedimiento indicado anteriormente puede aplicarse para determinar los parámetros de fluencia del engobe y del esmalte, utilizando probetas esmaltadas; sin embargo, en este caso el valor de flecha obtenido corresponde tanto a la fluencia del soporte como a la de las capas que se quieren analizar. Teniendo en cuenta que el espesor de las capas de engobe y de esmalte es relativamente pequeño, y que la dispersión de las curvas de fluencia de soporte es elevada (figura 4) se puede concluir que los parámetros de fluencia de engobe y esmalte van a tener una gran incertidumbre.

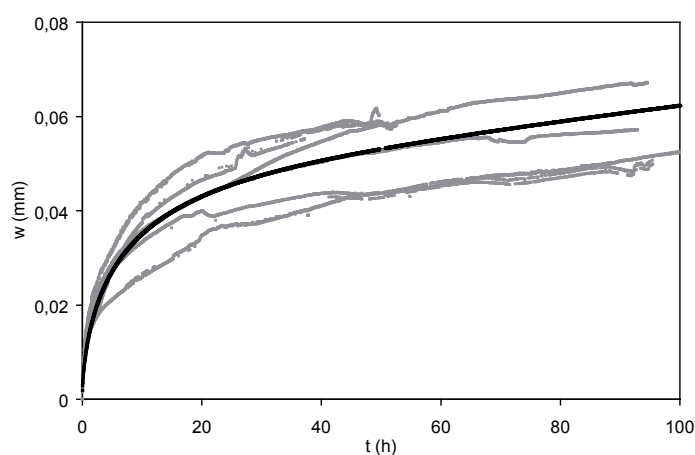


Figura 4. Evolución de la flecha de varias probetas en función del tiempo. La curva más oscura corresponde al ajuste.

En todo caso, los experimentos realizados indicaron que la fluencia de engobe y esmalte debían ser despreciables comparados con la del soporte. Para verificar este resultado se realizaron experimentos en los que varias probetas esmaltadas fueron sometidas a ensayos de fluencia con la cara esmaltada hacia arriba (sopor-

te en tracción) o hacia abajo (soporte en compresión). Los resultados, mostrados en la figura 5, indican que cuando el soporte está en tracción la fluencia es muy elevada, mientras que cuando está en compresión es prácticamente despreciable. La explicación más probable es que la fluencia en el soporte se deba a una serie de microgrietas que pueden abrirse (figura 6). Si el soporte está en tracción la apertura de las microgrietas conduce a la deformación interpretada como fluencia; en cambio, si el soporte está en compresión, como las grietas no pueden cerrarse no se produce deformación apreciable. Si el esmalte presentara fluencia, la deformación cuando la cara esmaltada está hacia abajo sería mayor.

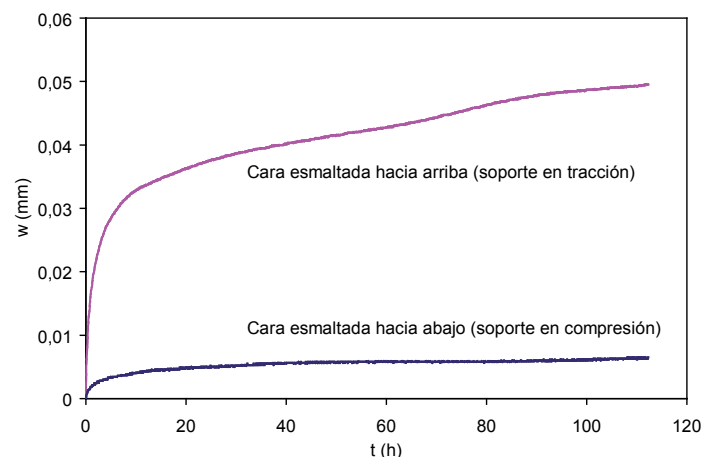


Figura 5. Flecha de deformación por fluencia de probetas esmaltadas, ensayadas con la cara vista hacia arriba o hacia abajo.

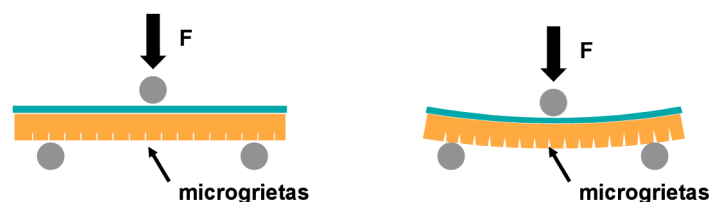


Figura 6. Mecanismo propuesto para explicar la fluencia en soportes.

3.3. Tensiones residuales.

Existen dos tipos de tensiones residuales, y ambas se generan durante el enfriamiento:

- Tensiones por gradientes térmicos: Se producen en el soporte debido a las diferencias térmicas entre la superficie y el centro.
- Tensiones de acoplamiento esmalte-soporte: Se producen debido a las diferencias en el coeficiente de dilatación lineal de las diferentes capas.

3.3.1. Tensiones por gradientes térmicos.

Las tensiones por gradientes térmicos en piezas de azulejo se analizaron en otro trabajo [4], observándose que los perfiles de estas tensiones dependen marcadamente de la velocidad de enfriamiento, pero en todos los casos analizados se obtuvieron perfiles simétricos.

Los perfiles de tensiones pueden relajarse con el tiempo debido a la fluencia; sin embargo, si son simétricos la relajación de los mismos no conduce a curvaturas, por tanto, en primera aproximación no va a ser necesario tenerlos en cuenta para explicar las curvaturas.

3.3.2. Tensiones de acoplamiento esmalte-soporte.

Para la medida de las tensiones de acoplamiento entre esmalte y soporte uno de los métodos más utilizados es el Steger [5]; sin embargo, este método es cualitativo y no permite relacionar la flecha de deformación (resultado del ensayo) con el valor de las tensiones en el esmalte.

Para determinar las tensiones residuales se ideó un procedimiento consistente en medir el módulo de rotura (resistencia mecánica efectiva) de piezas de soporte, soporte+engobe y soporte+engobe+esmalte. A partir de las ecuaciones de la elasticidad se puede establecer una función de la forma:

$$\Delta\sigma_R = f(\Delta\varepsilon_{fg}, \Delta\varepsilon_{fv})$$

Ecuación 4.

Donde ($\Delta\sigma_R$) es el cambio del módulo de rotura cuando se incorpora a un soporte una capa de engobe o de engobe+esmalte, y $\Delta\varepsilon_{fg}$ y $\Delta\varepsilon_{fv}$ son las diferencias de expansión entre las capas de soporte, engobe y vidriado. $\Delta\varepsilon_{fv}$ es numéricamente igual a la diferencia de contracción entre esmalte y soporte, cambiada de signo, representada habitualmente como Δc . La diferencia Δc se calcula habitualmente a partir de la teoría de acoplamiento esmalte/soporte, mediante la superposición de las curvas dilatométricas de las dos capas [6]. La ecuación (ecuación 4), por tanto, es un método alternativo de obtención de Δc que, además, se puede aplicar también al acoplamiento entre engobe y soporte. Finalmente, a partir de los dos valores de $\Delta\varepsilon_f$ es posible cuantificar las tensiones en el soporte, engobe y esmalte.

En la tabla 2 se muestra la resistencia mecánica efectiva de las diferentes piezas analizadas (σ_R), así como los valores de $\Delta\varepsilon_{fg}$ y $\Delta\varepsilon_{fv}$ y las tensiones residuales la zona del soporte próxima al engobe ($\sigma_{s,up}$), y en la capa de esmalte ($\sigma_{v,up}$). Cabe recordar que los valores positivos de tensiones corresponden a esfuerzos de tracción y los negativos a compresión; por tanto, según la tabla 2 el soporte estaría en tracción y el esmalte en compresión.

σ_R (MPa)	sop	15,99
	sop + eng	16,99
	sop + eng + esm	20,33
$\Delta\varepsilon_{fg} \cdot 1000$		-0,01
$\Delta\varepsilon_{fv} \cdot 1000$		0,79
$\sigma_{s,up}$ (MPa)		2,27
$\sigma_{v,up}$ (MPa)		-24,9

Tabla 2. Datos empleados para el cálculo de las tensiones residuales por acoplamiento.

3.4. Expansión del soporte.

3.4.1. Medida en discontinuo.

Para medir la expansión de los soportes se utilizó un equipo de medida dimensional por coordenadas. Este equipo tiene una precisión próxima a $1\ \mu\text{m}$, siendo mayor el error de reposicionamiento de la propia pieza, consecuencia de que las mediciones se realizaban en discontinuo.

Se llevaron a cabo medidas de expansión sobre piezas de soporte cocidas en condiciones industriales. En la figura 7 se muestra el resultado obtenido. La primera medida se realizó a las dos horas de la salida de la pieza del horno; por tanto se desconoce la evolución de la expansión antes de estas dos horas. Se comprueba que prácticamente existe una relación lineal entre la expansión del soporte y el logaritmo del tiempo. Este tipo de relación ha sido encontrada también por otros autores [7], y muestra semejanzas con lo que sucede con la curvatura diferida (figura 1), lo que hace pensar que exista una relación bastante directa entre las dos magnitudes.

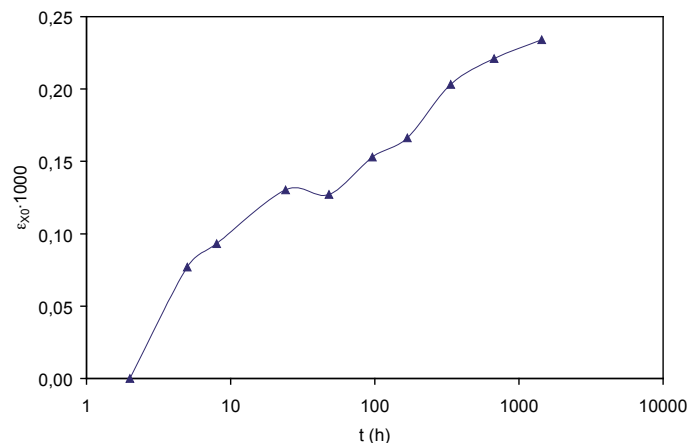


Figura 7. Evolución de la expansión del soporte en función del tiempo.

El principal problema de la medida de la expansión es la imposibilidad de conocer la expansión inicial de la pieza. Esta información es necesaria si se quiere explicar el cambio inicial de la curvatura lo que, según muestra la figura 1, es muy importante.

3.4.2. Medida de la expansión inicial.

Para cuantificar la expansión inicial de las piezas se prepararon probetas a partir de piezas industriales en crudo. Estas probetas, una vez cortadas con unas dimensiones de $150 \times 30\ \text{mm}$, se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio a una temperatura máxima de $1130\ ^\circ\text{C}$, correspondiente aproximadamente a los $1150\ ^\circ\text{C}$ de la cocción industrial. El enfriamiento se realizó de forma rápida (quenching), sacando la pieza del horno a la temperatura máxima y enfriándola al aire ambiente; con ello se quería simular el efecto del enfriamiento rápido que se produce en los hornos industriales.

En la figura 8 se muestra la evolución de la expansión durante las primeras 24 horas. Como puede observarse, esta expansión es incluso ligeramente superior

a la que sucede desde las 2 horas hasta los 2 meses después de la cocción; por tanto, no puede considerarse despreciable.

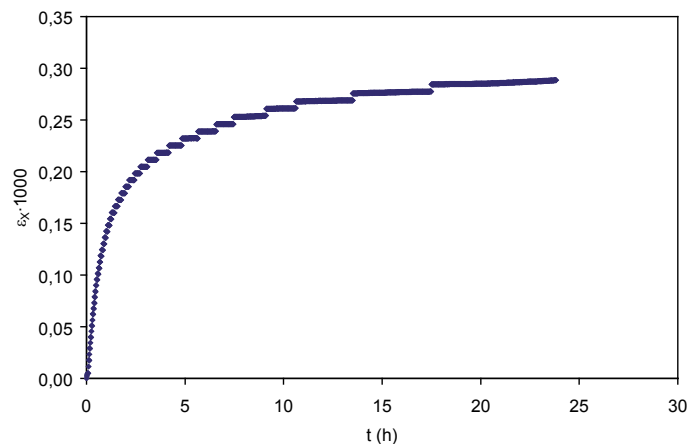


Figura 8. Evolución de la expansión inicial del soporte en función del tiempo.

4. MODELIZACIÓN

4.1. Influencia de las tensiones residuales y la fluencia.

Es posible desarrollar un modelo matemático completo que tenga en cuenta el efecto de las tensiones residuales y la fluencia, sobre las curvaturas diferidas. Sin embargo, un argumento más sencillo puede ayudar a descartar las tensiones residuales como causa de las curvaturas:

1. Según se muestra en la tabla 2, las tensiones en el soporte, junto al engobe, son de tracción. La combinación de estas tensiones y la fluencia conduciría a que las piezas se curvaran de manera convexa, que es lo contrario de lo que se observa experimentalmente. Por tanto, en todo caso, las tensiones residuales conducirían a curvaturas opuestas a las que se observan experimentalmente.
2. Los ensayos de fluencia mostrados en las figuras 4 y 5 se realizaron con cargas que producían tensiones internas aproximadamente un orden de magnitud superiores a las tensiones residuales; sin embargo, no provocaron deformaciones superiores a unas 60 μm . Teniendo en cuenta el cambio de escala (las probetas empleadas en fluencia tenían una longitud de 150 mm, frente a los 600 mm de las industriales), y considerando una proporcionalidad entre tensión y deformación, las tensiones residuales+fluencia podrían provocar una curvatura diferida de 0,1 mm que, en todo caso, tendría el signo contrario al que se observa experimentalmente.

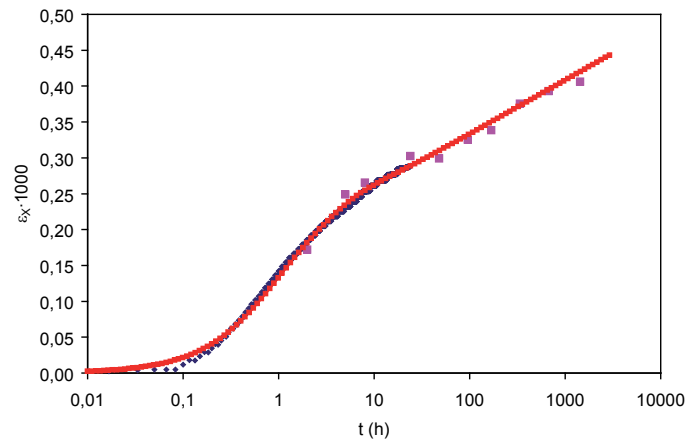


Figura 9. Evolución de la expansión total del soporte en función del tiempo.

4.2. Influencia de la expansión por humedad.

Los resultados de la expansión inicial (figura 8) y la expansión medida hasta dos meses después de la cocción (figura 7) pueden combinarse, obteniendo una serie de datos que cubre desde el instante en que la pieza sale del horno hasta los dos meses (figura 9). Estos datos se ajustaron a una ecuación empírica de la forma:

$$\varepsilon_x = a_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + a_2(1 - e^{-t/\tau_2}) + b_2 \ln(1 + t/\tau_2)$$

Ecuación 5.

Donde a_1 , a_2 , τ_1 y τ_2 son constantes. Utilizando las ecuaciones de la elasticidad es posible establecer la siguiente relación entre la expansión del soporte (ε_x) y la curvatura (κ):

$$\kappa = \frac{1}{h} \frac{6(1 - 2z'_0)\varepsilon_x}{(1 + h'_g + h'_v)^2 E'_{ef}}$$

Ecuación 6.

A partir de la curvatura (κ) se puede obtener la flecha de deformación, empleando la expresión:

$$\delta_c = \frac{L^2 \kappa}{8}$$

Ecuación 7.

Las ecuaciones (ecuación 6-eecuación 7) dan la evolución de la flecha de curvatura en función del tiempo. La curvatura real de la pieza será la proporcionada por las ecuaciones anteriores más la curvatura inicial (la que presenta la pieza a la salida del horno).

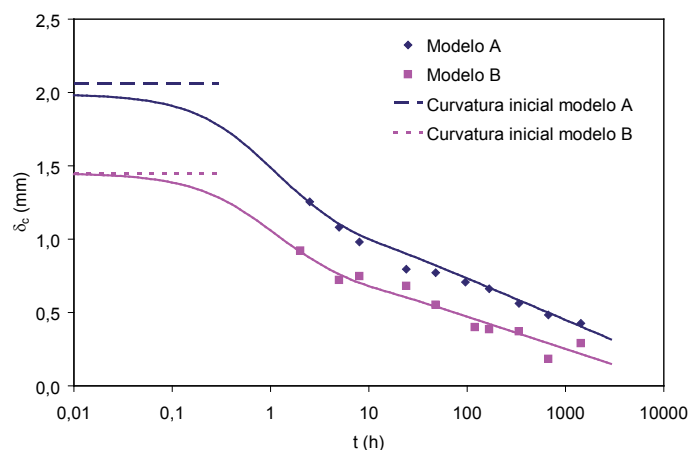


Figura 10. Evolución de la curvatura teórica para los modelos analizados. Comparación con los resultados experimentales.

A partir de estas ecuaciones, y teniendo en cuenta la curvatura inicial de la pieza, se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 10; comprobándose un buen acuerdo con los valores experimentales. Por tanto, un modelo elástico que tiene en cuenta únicamente la expansión del soporte es capaz de explicar la evolución de la curvatura de la pieza con el tiempo. Evidentemente factores como los módulos de elasticidad de las diferentes capas o espesores influyen en el valor concreto que tenga la curvatura, pero la *fuerza impulsora* del proceso parece ser fundamentalmente la expansión del soporte.

5. CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado un procedimiento que permite medir el módulo de elasticidad en capas de engobe y de esmalte.
- Se ha establecido un método para medir las tensiones residuales por acoplamiento esmalte/soporte. Este método se basa en determinar la resistencia mecánica efectiva de piezas de soporte, soporte+engobe y soporte+engobe+esmalte y, comparado con el método Steger, tiene la ventaja de ser cuantitativo.
- La medida de la fluencia de soportes de azulejo, engobes y esmaltes permite concluir que los soportes son los que muestran una mayor deformación por fluencia. Posiblemente la fluencia en soportes está asociada a un mecanismo de apertura de microgrietas, aunque sería necesario un estudio posterior para confirmar esta hipótesis.
- Los soportes de azulejo analizados presentan una marcada expansión. Esta expansión es rápida, constatándose que durante las primeras 24 horas el cambio dimensional es superior al que se produce durante los dos meses posteriores.

- Se ha desarrollado un modelo basado en el comportamiento elástico de las piezas (constituidas por soporte, engobe y esmalte) y en la expansión del soporte. Este modelo predice correctamente la evolución de las curvaturas diferidas.
- La expansión de los soportes parece ser la causa principal de las curvaturas diferidas en los azulejos.

6. NOMENCLATURA

- ai: Constantes adimensionales de la ecuación de estimación de la expansión del soporte en función del tiempo. i puede ser 1 ó 2.
- Ec: Módulo de elasticidad de la capa c, donde c puede ser s (soporte), g (engobe) o v (vidriado o esmalte) [MPa].
- E'c: Módulo de elasticidad adimensional: E_c/E_s .
- E_{ef}: Módulo de elasticidad efectivo [MPa].
- E'_{ef}: Módulo de elasticidad efectivo adimensional: E_{ef}/E_s .
- F: Fuerza aplicada [N].
- h: Espesor total de la probeta [m].
- h_c: Espesor de la capa c, donde c puede ser s (soporte), g (engobe) o v (vidriado o esmalte) [m].
- h'_c: Espesor adimensional: h_c/h_s .
- L: Longitud de la pieza [m].
- S: Separación entre apoyos en el ensayo de flexión en tres puntos [m].
- t: Tiempo [s].
- w: Flecha de deformación en el ensayo de flexión [m].
- z₀: Posición de la fibra neutra, medida desde la superficie de la costilla [m].
- z'₀: Posición adimensional de la fibra neutra: z_0/h_s .
- β: Exponente empírico en la ecuación de fluencia.
- Δε_{fg}: Diferencia de expansión entre el engobe y el soporte.
- Δε_{fv}: Diferencia de expansión entre el esmalte y el soporte.
- δ_c: Flecha de curvatura [m].
- ε_x: Expansión del soporte evaluada desde el instante de la salida de la pieza del horno.
- ε_{x0}: Expansión del soporte evaluada desde un instante t posterior a la salida de la pieza del horno.
- η: Viscosidad efectiva [Pa·s].

- κ : Curvatura [m^{-1}].
- $\sigma_{s,up}$: Tensiones residuales en el soporte, próximo al engobe [MPa].
- $\sigma_{v,up}$: Tensiones residuales en el esmalte [MPa].
- τ : Constante de tiempo [s].
- τ_i : Constantes de tiempo de la ecuación de estimación de la expansión del soporte en función del tiempo. i puede ser 1 ó 2 [s].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Cantavella, J. García-Ten, E. Sánchez, E. Bannier, J. Sánchez, C. Soler, J. Sales. Curvaturas diferidas en gres porcelánico. Análisis y medida de los factores que intervienen. En: X Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico - Qualicer 2008. Castellón: Cámara oficial de comercio, industria y navegación, 2008. pp. P.BC207-P.BC224.
- [2] G.W. Scherer Relaxation in glass and composites. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [3] W.R. Cannon and T.G. Landon. Review Creep of Ceramics. Part 1 Mechanical characteristics. J.Mater.Sci. 18, 1983, pp. 1-50.
- [4]. V. Cantavella, A. Moreno, A. Mezquita, J.C. Jarque, J. Barberá, A. Palanques. Evolución de las tensiones y curvaturas en soportes porosos durante el enfriamiento. En: X Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico - Qualicer 2008. Castellón: Cámara oficial de comercio, industria y navegación, 2008. pp. P.BC241-P.BC255.
- [5] J.L. Amorós, A. Blasco, J.V. Carceller, V. Sanz. Acuerdo esmalte-soporte (II). Expansión térmica de soportes y esmaltes cerámicos. Técnica Cerámica, 179, 644-657, 1989.
- [6] J.L. Amorós, F. Negre; A. Belda; E. Sánchez. Acuerdo esmalte-soporte (I) Causas y factores de los que depende. Técnica Cerámica, 178, 582-592, 1989.
- [7] R.G. Bowman, P.J. Banks. Theoretical modelling of external wall tiling systems. En: www.infotile.com/services/techpapers/33icbest.shtml, 6 p., 2000.