

ESTUDIOS DE GRESIFICACIÓN A COMPOSICIONES DE GRES PORCELÁNICO CON LA INTRODUCCIÓN DE NUEVOS FUNDENTES Y MATERIAS PRIMAS NACIONALES

**(¹) J. Llop, (¹) M. D. Notari, (¹) I. Nebot-Díaz,
(²) E. Barrachina, (³) I. Nuñez, (³) J . B. Carda**

(¹) Escola Superior de Ceràmica de l'Alcora, Alcora (Castellón - España)

(²) Tierra Atomizada, Alcora (Castellón – España)

(³) Departamento Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I,
(Castellón-España)

RESUMEN

En el presente trabajo se ha comparado la acción fundente de tres materias primas como son, el talco, la nefelina-sienita y el feldespato de litio, por medio de la sustitución parcial del feldespato potásico en una composición de gres porcelánico. Se han preparado formulaciones con varias arcillas y dos proporciones distintas en cuanto a sustituciones parciales de feldespato potásico se refiere: 5% y 10%. La presencia de talco y de feldespato de litio generan una fase vítrea de menor viscosidad, la cual origina una menor temperatura de sinterización logrando absorciones de agua inferiores al 0.5% a relativas bajas temperaturas. Por este mismo motivo, la utilización de un 10% de talco genera una importante disminución del rango de estabilidad dimensional frente a la temperatura de cocción.

1. INTRODUCCIÓN

La cada vez mayor producción de pavimentos de gres porcelánico (tanto esmaltado como no esmaltado), así como el aumento de costes asociados a la importación de materias primas extranjeras y, a las elevadas temperaturas de cocción necesarias para obtener productos con buenas características técnicas (con absorciones de agua inferiores al 0.5%), produce en el sector cerámico español por una parte, una pérdida de competitividad respecto a los países de donde provienen estas materias primas o que se encuentren cercanos a ellos y por otra, unos costes muy elevados asociados a la producción de gres porcelánico.

La producción de gres porcelánico con la utilización de materias primas extranjeras, (principalmente arcillas ucranianas y feldespatos turcos) ha aumentado de forma considerable en la provincia de Castellón de forma significativa durante los años 2006 y 2007. Se puede comprobar cómo en el año 2007 se importaron a través del puerto de Castellón algo más de tres millones de toneladas de arcillas y feldespatos, siendo el 71% de las primeras de origen ucraniano, y el 81% de los segundos de origen turco [1,2].

Por otro lado, según ASCER, en el año 2006 se produjeron en España más de 113 millones de m² de porcelánico (frente a los 94 millones del año 2005) de los cuales, más del 92% correspondía al gres porcelánico esmaltado y sólo un 13% correspondía al "porcelánico técnico" o no esmaltado.

Esta elevada producción de gres porcelánico esmaltado, permite la utilización de materias primas con menores restricciones en cuanto al contenido de elementos cromóforos, como son el hierro y el titanio, por lo que es viable la utilización de materias primas (arcillas) nacionales.

Por lo que respecta a la utilización de fundentes en las composiciones, en la industria cerámica de Castellón es común la utilización de feldespatos potásicos o de mezclas sódico-potásicas como medio de introducción de dichos óxidos. Al igual que con las arcillas, estos compuestos deben poseer bajas concentraciones de impurezas cromóforas y al mismo tiempo, elevadas concentraciones de óxidos fundentes (elementos alcalinos como son el sodio y el potasio).

Con vistas a conocer el efecto que produce sobre la sinterización la adición de distintos tipos de fundentes, en el presente trabajo se han elegido tres tipos de fundentes distintos, como son la nefelina-sienita, el feldespato de litio y el talco y se han realizado composiciones utilizando como base varias arcillas nacionales.

El principal mecanismo de sinterización que tiene lugar durante la cocción de baldosas de gres porcelánico, es mediante la formación de fase líquida, proveniente de la fusión de compuestos más fundentes. Este grado de sinterización está muy ligado al tamaño de las partículas que conforman la muestra [3,4], sobre todo en el caso de trabajar en composiciones eutécticas, ya que para que la fusión tenga lugar a la temperatura eutéctica, deben existir la mayor cantidad posible de con-

tactos entre las partículas de las distintas composiciones que forman dicha mezcla. Por dicho motivo, en el presente trabajo, donde se ha estudiado la sinterización en función de la composición, con vistas a eliminar la variable "tamaño de partícula", se ha controlado dicho tamaño en las distintas composiciones preparadas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: MATERIAS PRIMAS Y METODOLOGÍA UTILIZADA

Para llevar a cabo el desarrollo experimental del trabajo, se ha utilizado una arcilla illítico-caolinítica de la región minera de Ariño (Teruel) suministrada por la empresa "Euroarce S.A." denominada "SG-752 STD", otra de la zona de Crivillén, denominada "CAV" y otra de la zona de Ciudad-Real, denominada "CR" (ambas suministrada por la empresa Minera Sabater). Todas ellas son arcillas actualmente utilizadas en el sector azulejero español para la formulación de composiciones de gres y gres porcelánico.

Por lo que respecta a las materias primas utilizadas como fundentes, éstas han consistido en un feldespató de litio (FLi), nefelina sienita (Ne-Si) (ambas suministradas por la empresa C.F.M Minerales S.A.), un feldespató potásico (FV-016) de origen nacional (suministrado por Euroarce S.A) y talco (suministrado por la empresa Quimialmel S.A.)

Con vistas a mejorar la blancura de las arcillas utilizadas en el presente estudio, se han desleído y tamizado las arcillas utilizadas mediante un tamiz de 150 μ m de luz de malla.⁵ La composición química de las arcillas tamizadas obtenida mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X, junto con el análisis químico suministrado por los distintos proveedores de los fundentes, pueden observarse en la tabla I.

	SG-752 STD	Arcilla CAV	Arcilla CR	FV-016	FLi	Ne-Si	Talco
SiO ₂	67.50	65.6	56.3	<70.00	64.20	55.80	58.90
Al ₂ O ₃	20.20	19.8	27.1	>16.50	17.12	24.40	0.20
Fe ₂ O ₃	2.19	2.48	2.07	<0.15	0.08	0.10	0.30
CaO	0.28	0.33	0.14	0.20-0.80	-	1.00	2.50
MgO	0.29	0.44	0.27	-	-	0.05	30.00
Na ₂ O	0.08	0.16	0.96	2.00-3.00	0.87	7.80	0.06
K ₂ O	1.51	2.24	3.31	>10.30	0.23	9.00	<0.01
TiO ₂	1.11	1.08	1.22	0.05	-	0.06	<0.10
Li ₂ O	-			-	7.40	-	-
MnO	0.01			-	-	-	-
P ₂ O ₅	0.08			-	-	-	-
PPC	6.72	6.73	6.11	-	0.92	0.50	6.00

Tabla I. Análisis químicos (% en peso) de las materias primas utilizadas en el presente estudio. Los análisis de los fundentes han sido aportados por los proveedores.

Con estas arcillas tamizadas y junto con los diversos fundentes caracterizados en la tabla I, se han preparado diversas composiciones de gres porcelánico (tabla II). Hay que resaltar que las composiciones preparadas, parten de dos composiciones utilizadas en un estudio anterior [5], denominadas "P9 y P10" y tienen como finalidad, la de introducir fundentes no tan comunes en la industria cerámica.

Para obtener las probetas de las distintas composiciones, inicialmente se han molturado por medio de molinos planetarios de laboratorio la mezcla de materias primas hasta obtener un rechazo inferior al 1% en peso a 63 μ m. La suspensión así obtenida, ha sido analizada mediante un equipo de difracción láser (Beckman Coulter LS) y posteriormente secada en estufa de laboratorio a 110°C durante 24h. Una vez seca, ha sido molturada en molinos planetarios durante 5 minutos para romper los agregados. Por último, la composición ha sido humectada hasta un 6% en base seca y prensada uniaxialmente a 350kg/cm² mediante una prensa de laboratorio "Nannetti" con molde de 5cm de diámetro.

	SG-752 STD	Arcilla CAV	Arcilla CR	FV-016	Ne-Si	FLi	Talco	Cuarzo
P9	25		25	30				20
P10		50		30				20
P100		50		20	10			20
P101		50		20		10		20
P102		50		20			10	20
P106	25		25	20	10			20
P107	25		25	20		10		20
P108	25		25	20			10	20
P109		50		25	5			20
P110		50		25		5		20
P111		50		25			5	20
P112	25		25	25	5			20
P113	25		25	25		5		20
P114	25		25	25			5	20

Tabla II. Fórmula de carga de las composiciones estudiadas en el presente estudio así como de las dos composiciones "de referencia". (% en peso).

Las probetas de las distintas composiciones obtenidas, han sido cocidas a diversas temperaturas máximas según el siguiente ciclo:

- Desde T. ambiente hasta 600°C a 10°C/min con una permanencia de 5 minutos a la máxima T.
- Desde 600°C hasta Tmax a 10°C/min con una permanencia de 5 minutos a la máxima T.

Sobre ellas se han medido diversos parámetros como son la absorción de agua, contracción lineal de cocido, densidad aparente en cocido, caracterización microestructural y analítica, (mediante la microscopía electrónica de barrido, equipo SEM/EDX, LEO-44-I, dotado del análisis por dispersión de energías de rayos-X, (EDX), modelo ISIS, de Oxford) y mediante un equipo de difracción de rayos-X, (marca "SIEMENS", modelo "D500", trabajando con cátodo de cobre, filtro de níquel y detector de centelleo, a través del método de distribución de muestras en polvo al azar).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Llegado este punto hay que indicar que, debido a que los resultados obtenidos con la utilización de las diferentes arcillas son bastante similares y, que los resultados más relevantes se han obtenido al utilizar un 10% de nuevos fundentes, en este apartado sólo se van a analizar las muestras formuladas con la arcilla CAV con una sustitución del 10% de FV-016 por nuevos fundentes (P100-P101-P102).

Los indicadores estadísticos de la distribución de tamaño de partículas en las muestras analizadas por difracción láser (percentiles) son los que aparecen en la tabla III.

	d10	d50	d90
P10	1.20	6.78	23.52
P100	1.25	5.96	19.18
P101	1.18	6.67	22.46
P102	1.52	8.89	32.85

Tabla III. Percentiles de las muestras estudiadas (% en volumen) mediante la teoría de Fraunhofer.

El diagrama de gresificación para las composiciones formuladas con la arcilla "CAV" y el 10% de fundente se puede observar en la figura 1. En dicha figura también se han plasmado los valores de absorción de agua y contracción lineal de cocción que se obtuvieron en su día para la composición P10. Por su parte, la representación de la densidad aparente de las piezas cocidas en función de la temperatura se puede observar en la figura 3.

Del análisis de las figuras 1, 2 y 3 se pueden extraer varias conclusiones:

- Tanto la adición de un 10% de talco como de feldespatos de litio, en sustitución de un 10% de feldespatos potásicos (se varía de un 30% en la composición de referencia P10 al 20% en las nuevas), genera una mayor sinterización a temperaturas relativamente bajas, ya que la contracción lineal de

cocción a 1150°C aumenta del 6.9% en la muestra P10 original, al 7.7 y al 8.7% en el feldespato de litio y talco respectivamente. Este efecto también se puede apreciar en los valores de absorción de agua, ya que para la misma temperatura, estos valores disminuyen drásticamente, llegando a ser inferiores al 0.5% al utilizar alguno de estos fundentes.

- La máxima densificación (densidad aparente en cocido) para las muestras con un 10% de talco y de feldespato de litio se obtiene para valores un poco por debajo de 1170°C, mientras que para las muestras con un 10% de nefelina-sienita la temperatura asciende hasta situarse a valores cercanos a 1210°C. Estas temperaturas están en concordancia con los de máxima contracción lineal de cocido observadas en la figura 1.
- En el caso de la utilización de un 10% de talco, el rango de estabilidad dimensional es muy reducido, debido posiblemente a la baja viscosidad que presenta la fase fundida [6]. Por el contrario, se puede observar como la utilización de feldespato de litio posee una acción no tan "agresiva" como el talco, catalogando incluso como aceptable el rango de estabilidad dimensional. La utilización del 5% de talco aumenta la estabilidad dimensional de la pieza en comparación con la que posee el 10% (figura 2).
- Por lo que respecta a la utilización de un 10% de Ne-Si, se puede observar como la sinterización de las piezas es menor, hasta llegar a un rango de temperatura del orden de los 1180°C, a partir del cual, ésta posee una mayor densidad aparente en cocido junto con una menor absorción de agua.

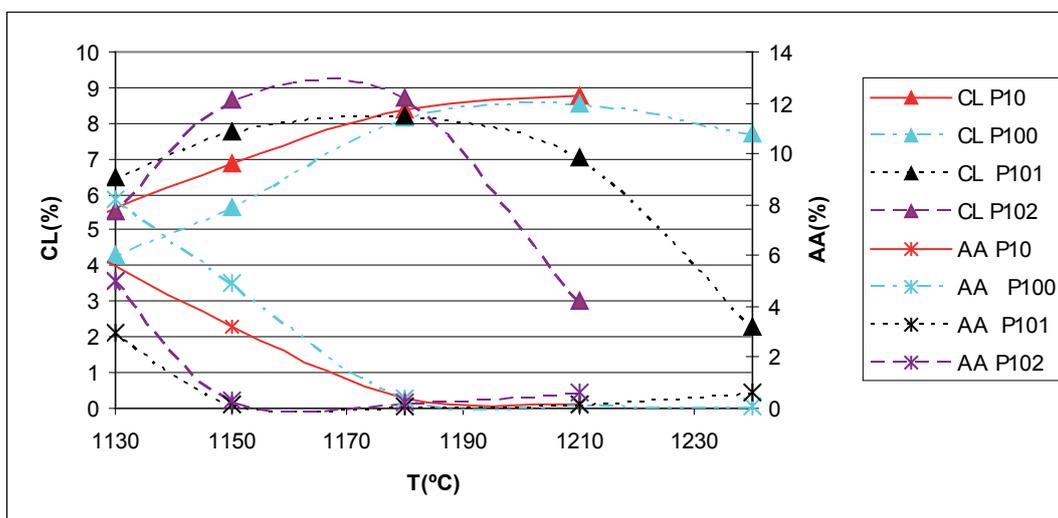


Figura 1. Diagrama de gresificación en función de los distintos fundentes al 10% en peso.

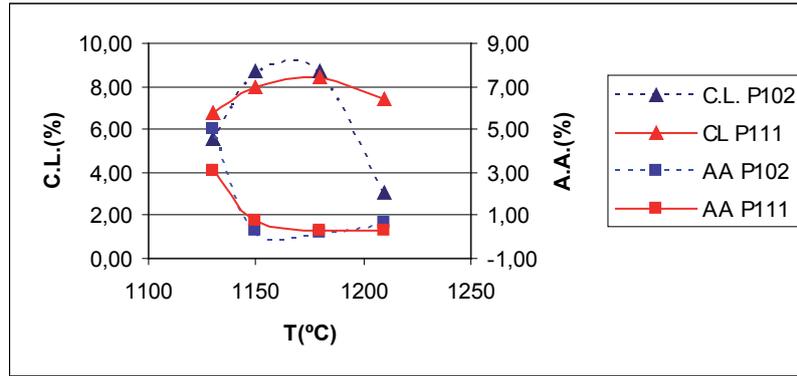


Figura 2. Diagrama de gresificación para las muestras P102 y P111 (10 y 5% de talco respectivamente).

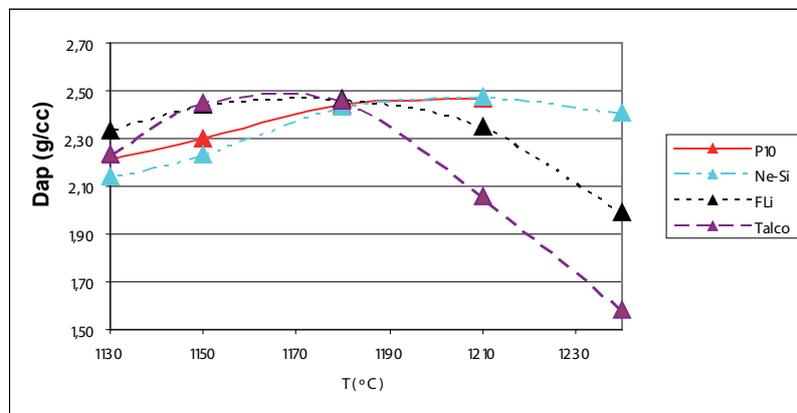


Figura 3. Comparación de los valores de densidad aparente en cocido entre la muestra de referencia (P10) y las muestras formuladas con la arcilla CAV y un 10% en peso de "nuevos" fundentes.

En la figura 4 se pueden observar las microfografías obtenidas mediante MEB para las muestras con formulaciones de nefelina-sienita a 1180°C "4a", feldespato de litio a 1150°C "4b" y talco a 1150°C "4c" (muestras con una absorción de agua inferior a 0.5%)

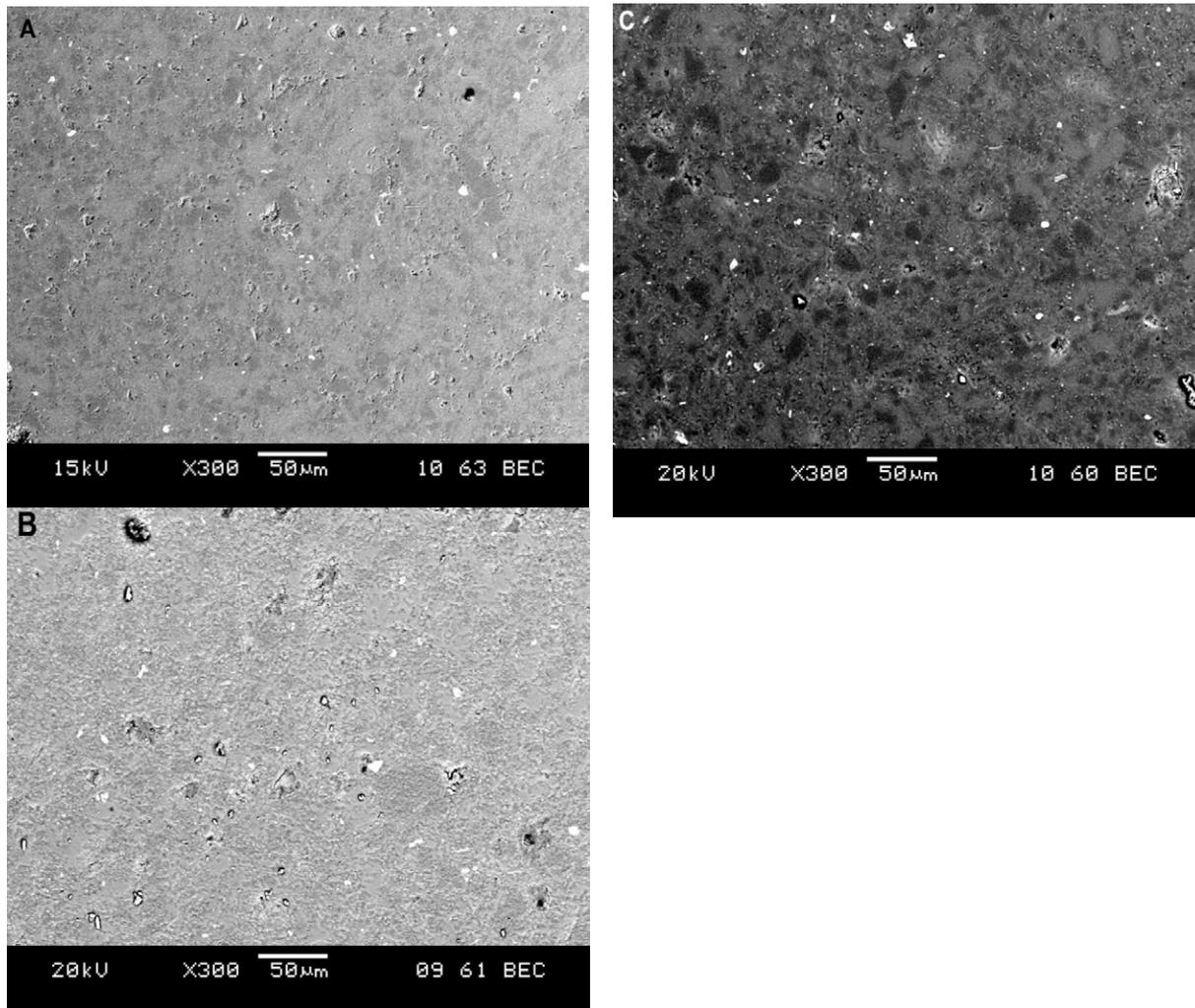


Figura 4. Micrografías de las muestras a)P100 b)P101 c) P102 sobre muestras con una absorción de agua inferior a 0,5% obtenidas mediante electrones retrodispersados.

En la micrografía correspondiente a la muestra con nefelina-sienita cocida a 1180°C (figura 4a) observamos la presencia de partículas de cuarzo infundidas (zonas oscuras), algunas de ellas con una morfología aún irregular, al igual que las de feldespatos potásico. La presencia de este tipo de partículas es debida al poco tiempo de permanencia a la máxima temperatura a que se ha mantenido la muestra (5min). Pese a este poco tiempo de permanencia, se puede observar la presencia de una porosidad cerrada (poros más o menos redondeados) constituida por una gran cantidad de poros de pequeño tamaño (inferiores a 10µm), debido a que la presión de gas dentro de los poros, producida por la descomposición de elementos volátiles de las partículas de feldespato, aún no es muy elevada. [3,7,8,9] Utilizando el análisis por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) en esta misma micrografía, se han encontrado zonas con una relación alúmina:sílice cercana 2:1, lo cual indica la presencia de mullita, con forma irregular, correspondiendo a la mullita primaria [10].

Por su parte, en la micrografía correspondiente a la muestra con feldespato de litio cocida a 1150°C (figura 4b), se observa la presencia de una porosidad ce-

rrada de mayor tamaño ($>10\mu\text{m}$) debida probablemente a la menor viscosidad de la fase fundida [11], la cual ofrece una menor resistencia a la expansión del poro.

Por último, en la micrografía de la figura 4c se observa como al utilizar el magnesio, se genera una fase fundida de baja viscosidad que origina una rápida expansión de los gases ocluidos dentro de los poros cerrados. Esto genera una porosidad cerrada con tamaño de poro grande. Por lo que respecta a las partículas de cuarzo, debido al poco tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 1150°C , se observa como aún permanece en forma de partículas irregulares. Lo mismo sucede en el caso de la utilización del feldespato de litio, donde debido a la baja viscosidad de la fase fundida, se pueden disolver más rápidamente las partículas de cuarzo, convirtiéndolas en algo más esféricas que en el caso de la utilización de nefelina-sienita.

Si observamos los resultados del análisis de DRX, de las fases presentes en las mismas muestras sobre las que se ha realizado la microscopía electrónica de barrido (figura 5), se observa como pese a no poder haber detectado en ellas la presencia de mullita, los análisis de DRX nos confirman su presencia, incluso a estas relativamente bajas temperaturas y cortos intervalos de permanencia.

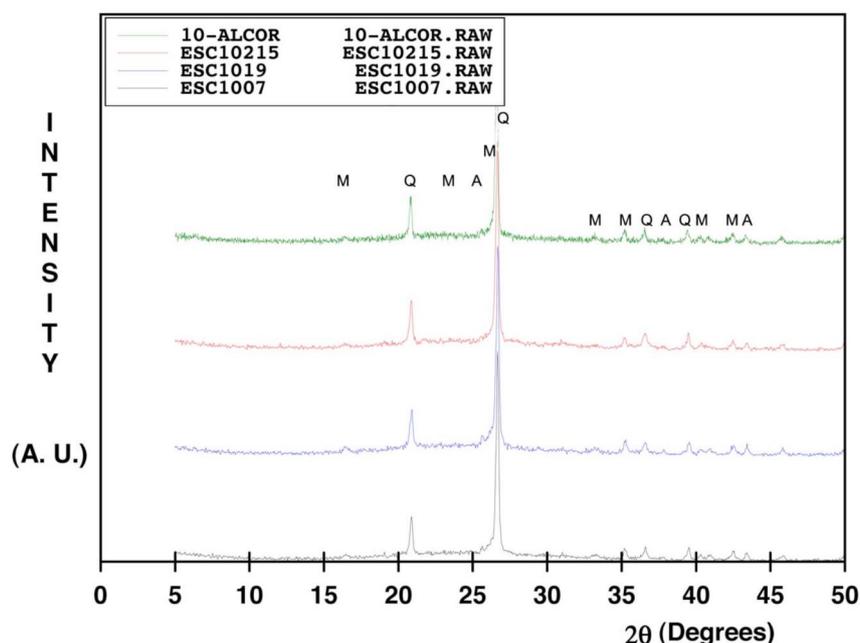


Figura 5. DRX de las mismas muestras sobre las que se ha realizado la micrografía. De abajo a arriba: P100-P101-P102-P10. Se observa la presencia de mullita (M), cuarzo (Q), alúmina (A).

Este tipo de mullita será probablemente del tipo primario, aunque no se puede descartar el crecimiento acicular de estos cristales (mullita tipo III) ya que según la bibliografía consultada [5,12,13], la presencia de una fase fundida de baja viscosidad favorecerá el crecimiento de mullita secundaria en las zonas de contacto cuarzo-feldespato.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha puesto de manifiesto como la adición de fundentes como son el feldespato de litio o el talco, pueden ayudar a la disminución de las temperaturas de fusión en las composiciones de gres porcelánico. Estas adiciones generan una fase vítrea de menor viscosidad, donde el resto de partículas como las de cuarzo pueden disolverse de forma más rápida.

La generación de la fase vítrea de baja viscosidad, puede crear por una parte, problemas por el aumento del tamaño de los poros que conforman la porosidad cerrada, por lo que en el caso de gres porcelánico no esmaltado, esta característica debe de tenerse en cuenta y, por otra parte, problemas de baja estabilidad dimensional de las baldosas cocidas (como en el caso de la utilización de un 10% de talco en la composición).

Los análisis por DRX muestran la formación de fase mullita incluso a relativamente bajas temperaturas y cortos tiempos de permanencia. Esta mullita podría considerarse como mullita secundaria (del tipo III) debido a que el crecimiento de los cristales aciculares de este tipo de mullita pueden verse favorecidos por la baja viscosidad de la fase fundida. Este último término no ha podido constatarse aún mediante la utilización del MEB.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E.Sánchez. Consideraciones técnicas sobre el producto y proceso de fabricación del gres porcelánico. pp. Con 57-84 en Actas del VII congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, Castellón 2002.
- [2] E.Sánchez, J.García-Ten, M.Regueiro, Materias para la industria cerámica española. Situación actual y perspectivas. Bol. Soc. Esp. Ceram. 2006, 45(1), 1-12.
- [3] L. Sánchez, J. B. Carda, Enciclopedia cerámica. Tomo 2.2: Materias primas y aditivos cerámicos. Ed. Faenza Editrice Ibérica S.L. 2003 Castellón.
- [4] J.L. Amorós, M.J. Orts, J. García-Ten, A. Gozalbo, E. Sánchez, Effect of the green porous texture on porcelain tile properties, J. Eur. Ceram. Soc. (2007), 27 (5), pp. 2295-2301.
- [5] M. D. Notari, J. Llop, I. Nebot, E. Barrachina, S. Ferrer, J. B. Carda, Estudio y caracterización de materias primas para la formulación de pastas cerámicas de gres porcelánico, Cerámica Información, (2008), 356, 41-57.
- [6] T.K. Mukhopadhyay*, M. Das, S. Ghosh, S. Chakrabarti, S. Ghatak, Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay, Ceramics International, (2003), 29, 587-597.

- [7] L. Esposito, A. Salem, A. Tucci, A. Gualtieri, S.H. Jazayeri, The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, *Ceramics International*, (2005), 31, 233-240.
- [8] Y. Iqbal, W.E. Lee, Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2000), 83 (12), 3121-3127.
- [9] M.J. Orts, A. Escardino, J.L. Amorós, F. Negre, Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles, (1993) *Applied Clay Science* 8 (2-3), pp. 193-205.
- [10] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, I.A. Aksay, Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series, *J. Am. Ceram. Soc.* (1987), 70 (11), 837-842.
- [11] D.U. Tulyaganov et al, "Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies", *J. Am. Ceram. Soc.* (2006), 26, 1131-1139.
- [12] L. Carbajal, F. Rubio-Marcos, M.A. Bengochea, J.F. Fernandez, Properties related phase evolution in porcelain ceramics, *J. Euro. Ceramic Soc.* (2007), 27, 4065-4069.
- [13] G.P. Souza, E. Rambaldi, A. Tucci, L. Esposito, W.E. Lee, Microstructural Variations in Porcelain Stoneware Tiles as a Function of Flux System, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2004), 87 (10), pp. 1959-1966.