

DEFORMACIÓN PIROPLÁSTICA DURANTE LA COCCIÓN Y VARIACIONES DE PLANARIDAD DESPUÉS DE LA COCCIÓN EN EL GRES PORCELÁNICO

A. Bresciani, B. Spinelli

SACMI Imola S.C.

RESUMEN

En el panorama de la producción de baldosas cerámicas, el gres porcelánico es sin duda el producto con mayor valor comercial, por sus características técnicas y estéticas. En efecto, en las últimas décadas, se ha asistido a un aumento continuo en la producción de gres porcelánico en el mundo y, como consecuencia, a una gran diferenciación de los productos en cuanto a composiciones, formatos, espesores, efectos estéticos, alcanzados también por medio de aplicaciones de esmaltes y decoraciones.

Frente a tal variedad de situaciones productivas, una de las mayores dificultades técnicas es la de conciliar la necesidad de alcanzar un material con porosidad casi nula y con estabilidad dimensional buena. En efecto, el gres porcelánico es un producto fácilmente sujeto tanto a deformaciones pirolásticas en la fase de gresificación durante el proceso de cocción como a ulteriores variaciones de planaridad en el material ya cocido y almacenado en espera de pulido y/o escuadrado.

Este estudio examina en detalle los factores que determinan la mayor o menor tendencia a la deformación pirolástica de las pastas de gres porcelánico, y

en particular los aspectos relativos a la composición de la pasta misma y los parámetros de proceso. A tal fin se presentan varios casos de composiciones para gres porcelánico en las cuales se han realizado análisis instrumentales de piroplasticidad y una sucesiva verificación experimental por cocción rápida en horno de rodillos a temperaturas diferentes.

Además, en función de las características físico-mecánicas y micro-estructurales de los materiales obtenidos, se han evaluado las variaciones de planaridad en el tiempo de los productos acabados; estas variaciones se verifican por un lado por las tensiones acumuladas durante la fase de enfriamiento y por otro lado por las posibles reacciones de hidratación del material cerámico cocido.

Finalmente, en base a los resultados experimentales obtenidos, se facilitan algunas recomendaciones para mejorar las características dimensionales del gres porcelánico tanto en relación con la composición de la pasta como a las condiciones de proceso, con particular referencia a la fase de cocción.

1. INTRODUCCIÓN

Es sabido que el tratamiento térmico de los productos cerámicos, generalmente conocido como cocción, es la fase del proceso productivo que establece de manera definitiva y estable a lo largo del tiempo todas las propiedades y los requisitos técnicos de forma, aspecto estético y funcional del producto acabado, como la absorción de agua, la resistencia mecánica a la flexión, el coeficiente de dilatación, la resistencia a la helada, etc.

En esta fase se manifiestan diferentes fenómenos químicos y físicos que modifican la composición y la estructura del masa cerámica; en particular gracias a las reacciones de disociación de los minerales arcillosos, debidas a la pérdida de agua de composición cristalina (en el intervalo térmico comprendido entre 400 y 1000 °C aprox.) y a las fases sucesivas de neoformación (por ejemplo de metacaolín a mullita) y de sinterización/vitrificación, el cuerpo cerámico asume la consistencia que todos conocen después de la cocción.

La deformación de los azulejos después de la cocción se puede atribuir principalmente a dos aspectos:

- Presencia de tensiones residuales en las piezas.

Estas tensiones se producen en los azulejos prescindiendo del esfuerzo aplicado y se crean especialmente durante la fase de enfriamiento. En efecto es en este momento cuando los bordes y las superficies laterales de las piezas cerámicas se enfrían primero, mientras que el centro de las piezas muestra un retraso térmico a veces muy marcado (hasta un centenar de grados). Las tensiones son absorbidas por la pieza hasta cuando se queda plástica y luego se transmiten de manera integral cuando el azulejo se vuelve rígido. Este efecto es tanto más marcado cuanto más grande es el tamaño de la pieza; en consecuencia, frente a la necesidad de producir azulejos y placas de tamaños siempre más grandes, las tensiones inmediatas y residuales en las piezas asumen relevancia muy elevada tanto absoluta como porcentual.

- Formación de una fase vítrea poco resistente a la deformación pirolástica.

Este efecto depende mucho de la composición de la pasta y de los parámetros de proceso productivo, como: la presión de conformado, la temperatura y el ciclo de cocción,

En el primer caso de deformación, el impacto sobre la producción es evidente: debido al efecto de la liberación de las tensiones (que termina aprox. 2-3 días después de la salida del horno, véase fig. 1), se observa una variación dimensional de la pieza que provoca un cambio de planaridad que no se integra bien con las operaciones de tratamiento final del producto acabado (selección, rectificado, pulido/lapado)

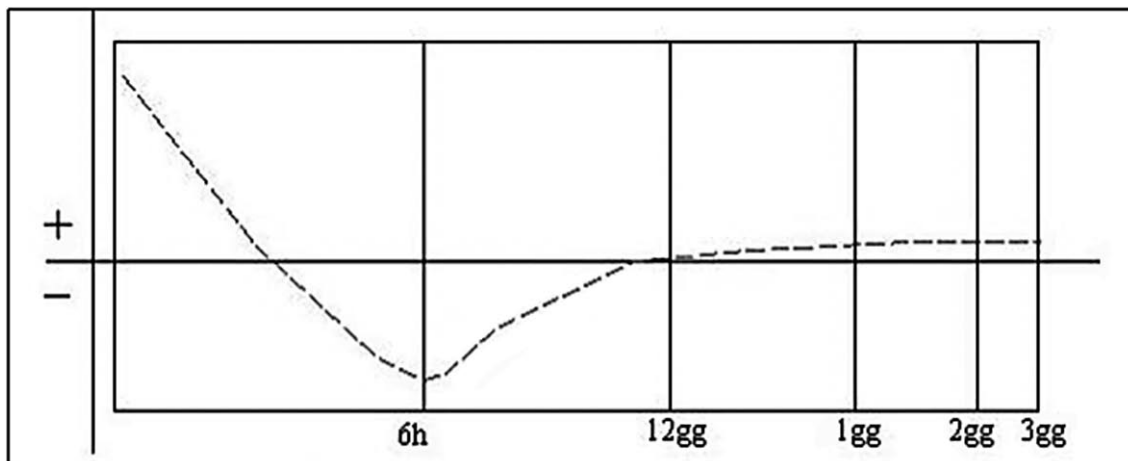


Figura 1. Variación media de la planaridad de los azulejos después de la cocción (+convexo -cóncavo)

Las tensiones residuales pueden ser transitorias si se anulan solas o permanentes si permanecen por un tiempo bastante largo.

Las tensiones residuales transitorias se anulan de manera espontánea tras la eliminación del fenómeno que las ha creado. En el caso de que se someta una pieza a una diferencia de temperatura, la parte más caliente se expande respecto a la más fría, causando tensiones en la interfaz; después de eliminar la diferencia de temperatura, también las tensiones se eliminan. Esto se verifica solamente si durante la creación de las tensiones el material no se ha modificado. El gradiente de temperatura en enfriamiento puede ser tan elevado que llegue a crear una tensión capaz de generar el movimiento de las dislocaciones (propiedad típica de los materiales metálicos, que les permite deformarse a temperaturas mucho menores que la temperatura de fusión) con un consiguiente alargamiento de una parte del material respecto a la otra. Una deformación permanente causada por el gradiente térmico crea una tensión permanente.

La tensión no permanece si en el interior del material hay un flujo viscoso (como en el caso de los líquidos). Si un sólido llega a una cierta temperatura de manera que actúe un flujo viscoso y no una dislocación, este movimiento anula las tensiones. Otra posibilidad de anulación de las tensiones se obtiene por la intervención de transformación de fase que crea una variación de volumen.

Las tensiones residuales permanentes no se anulan espontáneamente cuando la masa cerámica muestra un comportamiento elástico o sea una viscosidad demasiado elevada. Si la temperatura aumenta, causa la disminución de la viscosidad, y la tensión puede alimentar un flujo viscoso que la anula. Materiales como por ejemplo el vidrio, que a temperatura ambiente tiene una viscosidad de 10^3 Poise, tienen tiempos "geológicos" de anulación de las tensiones.

Eso se limita solamente a las tensiones presentes en el soporte; a estas tensiones se tendrían que añadir las determinadas por el acuerdo dilatométrico soporte-engobe-esmalte.

La deformación pirolástica en cambio produce una deformación permanente de las piezas cerámicas, defecto que se puede observar ya a la salida del horno. En particular se verifica un pequeño colapso de los bordes de los azulejos en los lados ortogonales a los ejes de los rodillos (véase figura 2), como efecto de la permanencia a la máxima temperatura de cocción, durante la máxima sinterización. Esta tipología de defecto es extremadamente visible después de la colocación; de hecho la luz rasante causa una reflexión sobre la superficie de la pieza que acentúa esta deformación, la cual, medida con los instrumentos adecuados, resulta de unas décimas de mm.

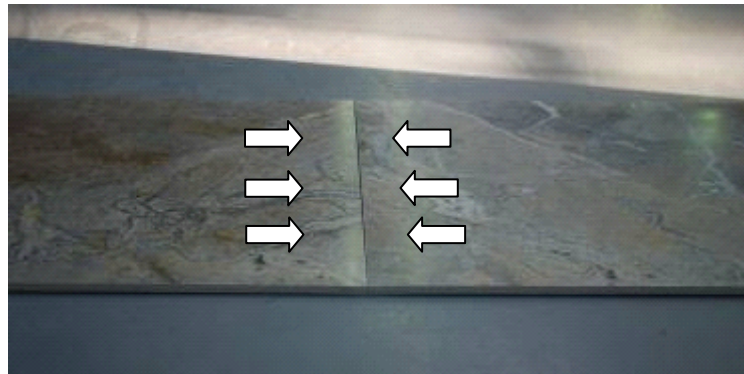


Figura 2. Defecto de deformación pirolástica en el producto acabado

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La finalidad de este estudio es evaluar la variación de las proporciones entre las materias primas y después la composición de la pasta con relación a la aparición o no de los fenómenos de deformación; con este fin se han elaborado algunas formulaciones, variando los parámetros siguientes:

- Variación de la proporción arcillas/materiales complementarios
- Introducción de fundentes menos fusibles (aumento de la proporción K/Na)
- Disminución de materiales refractarios (disminución de Sílice libre)
- Aumento del porcentaje de Alúmina.

MATERIA PRIMA	PASTA BASE	PRUEBA 1	PRUEBA 2	PRUEBA 3	PRUEBA 4	PRUEBA 5
		-Arcillas + Complementarios	-Complementarios + Arcillas	-Cuarzo + Feldespato K	-Fundente SÓDICO + POTÁSICO	+Alúmina + Feldespato K
		%	%	%	%	%
ARCILLA plástica	30	22	30	30	30	30
ARCILLA Refractaria	-	-	15	-	-	15
CUARCITA	12	12	8	-	-	-
FELDESPATO SÓDICO	58	66	47	58	40	40
FELDESPATO POTÁSICO	-	-	-	12	30	15

Tabla 1. Pruebas tecnológicas de composiciones de las pastas

La pasta "Base" está constituida por 30% de arcilla illítica caolinítica de color blanco en cocción, con elevada plasticidad y buen grado de sinterización; el restante 70% está dividido por una gran parte de feldespato sódico (58%) con acción energética fundente en la masa y por un 12% de cuarzo que confiere una "estructura" útil para sostener la masa durante las fases de gresificación/sinterización ligadas al ciclo de tratamiento térmico de cocción.

En la primera prueba hemos modificado la proporción arcillas/materiales complementarios en favor de los últimos, obteniendo un aumento marcado de la porción fundente de la masa.

En el segundo experimento hemos intentado un significativo aumento de la porción arcillosa en la pasta, causando la presencia de un aporte mayor de alúmina en la química general de la masa cerámica, con menor cantidad de cuarzo y fundente sódico.

La tercera y la cuarta prueba muestran el mantenimiento de la proporción arcillas/complementarios como en la pasta base inicial. La única variante es la progresiva substitución de la porción de cuarzo con un fundente potásico, lo que tendría que contribuir a la formación de una fase vítrea más viscosa y menos deformable.

En la última prueba, respecto a la pasta inicial, hemos aplicado un aumento de arcilla y de la fase feldespática potásica en el mismo momento.

Además de las variables composicionales se evalúa, a lo largo de este estudio, la influencia de diferentes parámetros de proceso como:

- el grado de sinterización (bajo/elevado)
- el ciclo de cocción (rápido/lento).

Por lo que se refiere a la carga de tensión presente en los materiales cocidos después de la salida del horno (t_0), hemos efectuado medidas precisas de planaridad de los azulejos cocidos en el formato 600x600 mm, en tres tiempos diferentes:

- a) $t_0 + 4h$
- b) $t_0 + 24h$
- c) $t_0 + 36h$

La determinación de la deformación pirop lástica ha sido efectuada de manera instrumental en laboratorio utilizando un microscopio de calefacción modelo Flexa (véase foto del detalle en figura 3); en práctica hemos obtenido pequeñas barras de pasta con longitud y espesor fijos (respectivamente 85 y 8,5 mm), las cuales hemos sometido a tratamiento térmico con gradientes típicos de la cocción industrial, utilizando la temperatura máxima de sinterización determinada anteriormente por una caracterización tecnológica completa de las pastas cocidas con proceso semi-industrial.

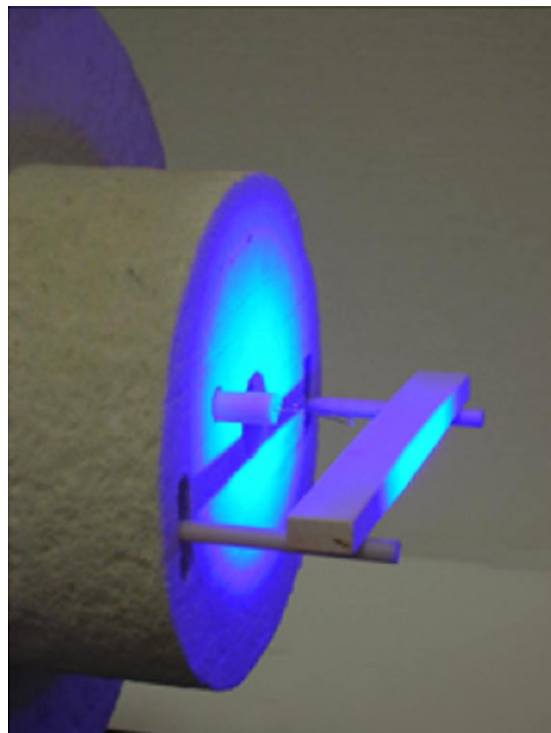
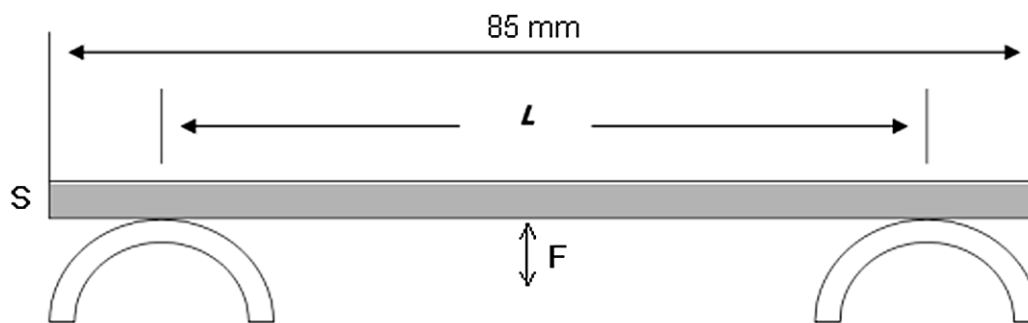


Figura 3. Detalle del microscopio de calefacción Flexa

Considerando el valor obtenido y el espesor de la barra se aplica la formula que viene a continuación:

$$DEF = 4 \times S^2 \times F / 3 \times L^2$$

donde:



S = espesor en mm (antes de la cocción)

F = el valor medido de la curvatura de la barra en mm

L = distancia de apoyo (entre los apoyos) de la muestra en mm.

Con este método la evaluación llega a ser independiente del espesor con el que está efectuada la prueba, dado que la formula permite (con discreta credibilidad verificada) obtener un valor comparable para diferentes espesores.

Por medio de un análisis estadístico efectuado sobre el archivo de las pruebas realizadas en los años precedentes, hemos creado la tabla 2 que vemos a continuación, que muestra intervalos de evaluación sobre los valores obtenidos:

DEFORMACIÓN (mm)	EVALUACIÓN
<0,022	optima
0,023-0,026	buena
0,027-0,030	media
0,031-0,034	suficiente
>0,034	baja

Tabla 2. Tabla de evaluación de la deformación pirolástica

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Deformación del material en el tiempo

a. Influencia del grado de sinterización

El diagrama adjunto (figura 4) muestra la variación de planaridad después de la cocción en el caso de que el material esté cocido con un grado medio de sinterización; ya en estos casos se observa, en particular, que un bajo grado de sinterización (correspondiente al absorción de agua aprox. de $0,5 \div 1\%$) favorece marcadas deformaciones del producto acabado; en particular las fases vítreas muy sódicas (prueba 1) aumentan el movimiento de la planaridad del material mientras que los resultados óptimos se obtienen por el aumento de la fase arcillosa y la introducción en el mismo momento de una fase fundente principalmente potásica (prueba 5).

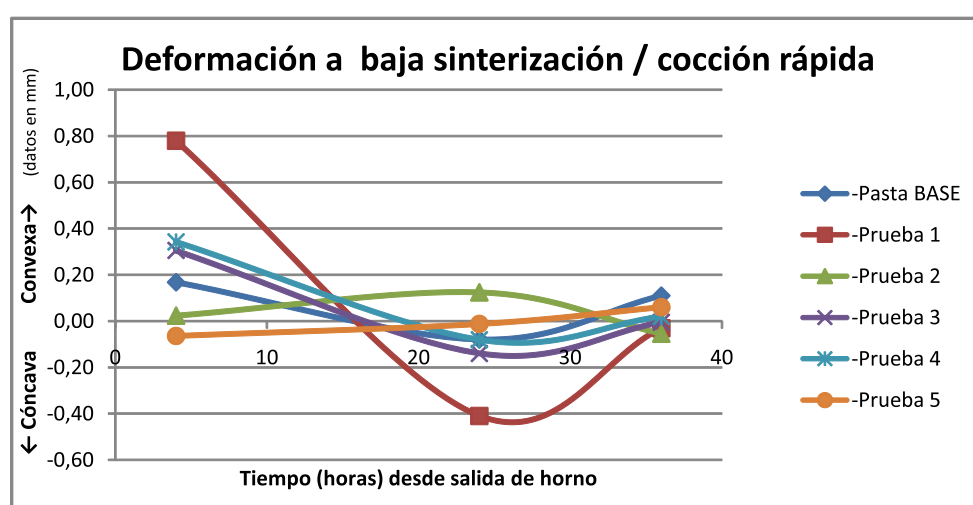


Figura 4. Tendencia de la deformación después de la cocción: cocción rápida y bajo grado de sinterización

En cambio, en el caso de que el grado de sinterización alcanzado sea completo (absorción de agua inferior a $0,05 \div 0,1\%$), los valores generales de variación de planaridad sufren una considerable disminución en valor absoluto (figura 5).

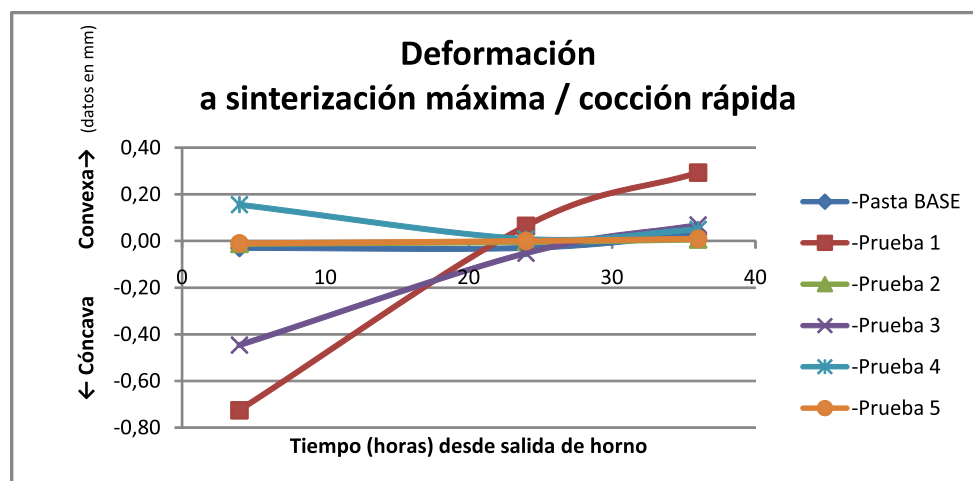


Figura 5. Tendencia de la deformación después de la cocción: cocción rápida y grado de sinterización completo

Sin embargo se observa un mantenimiento de los resultados peores para las composiciones con una marcada porción vítrea sódica (prueba 1) y de los mejores rendimientos en caso de aumento de arcilla y feldespato potásico respecto a la masa base.

b. Influencia del tipo de cocción

La cocción de las muestras con un ciclo más lento (14 minutos más) respecto a lo procedente, ha indicado un elemento muy importante: la variación dimensional de la planaridad del producto acabado decrece sensiblemente (véase figura 6).

La comparación con el gráfico de la figura 5 en efecto muestra el hecho de que en todas las pastas analizadas la variación de planaridad decrece de manera significativa a lo largo del tiempo. Este efecto es muy importante y está relacionado con el menor gradiente térmico general de la cocción, en particular del enfriamiento.

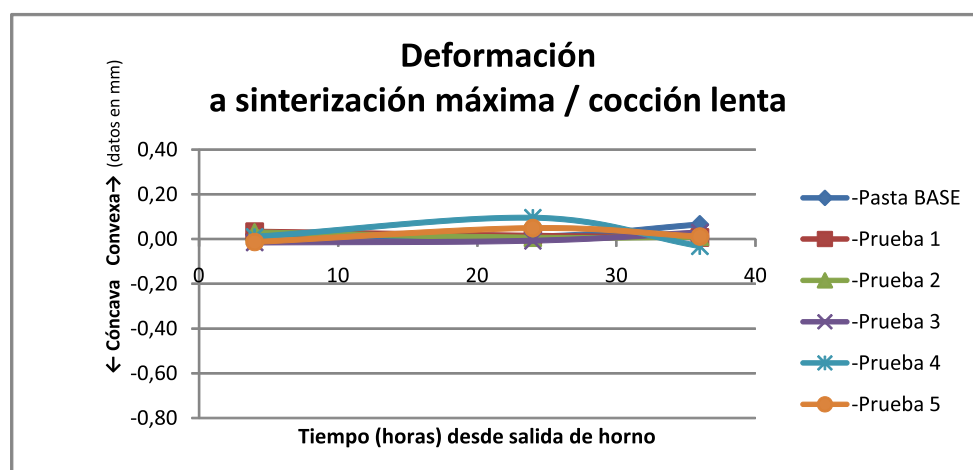


Figura 6. Tendencia de la deformación después de la cocción: cocción lenta y grado de sinterización completo

3.2. Deformación piropilástica

El análisis comparativo de las muestras sometidas a un ciclo de deformación con el instrumento Flexa descrito anteriormente, presenta los resultados que vienen a continuación (véase el gráfico en figura 7).

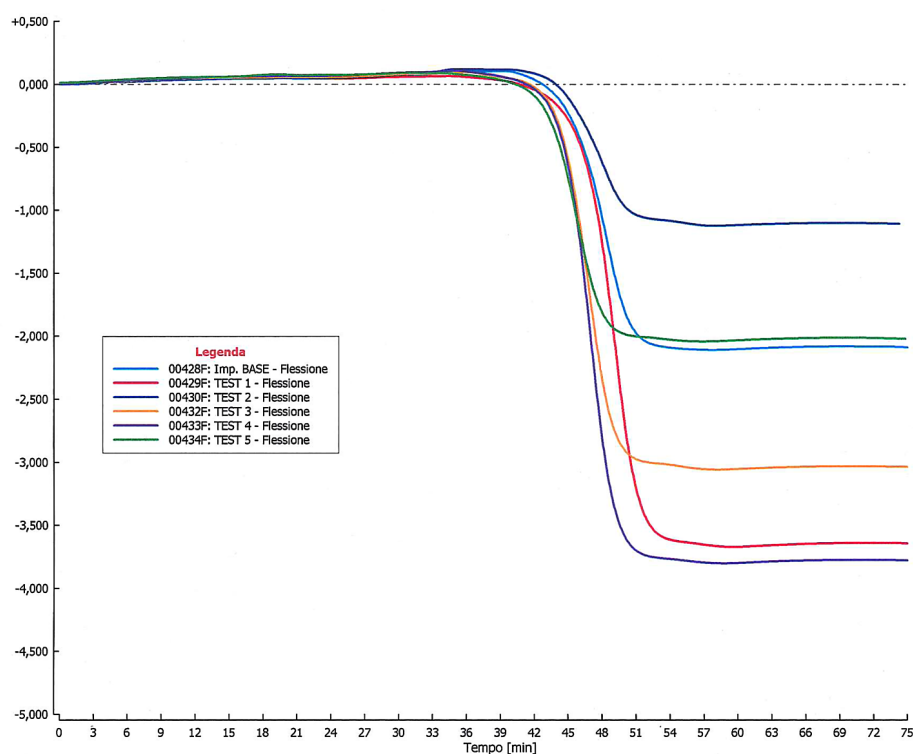


Figura 7. Tendencia de la deformación después de la cocción: cocción lenta y grado de sinterización completo

Se observa que el resultado mejor de deformación, en valor absoluto (valor absoluto aprox. 1%) está obtenido por la pasta correspondiente a la prueba 2, en la que fue prevista la introducción de una arcilla caolinítica a costa del fundente sódico y del cuarzo.

También se han obtenido resultados muy buenos para la pasta base y la pasta de la prueba 5; esta última masa cerámica tuvo resultados muy positivos también en las pruebas de variación de la planaridad en función del tiempo de salida del horno ya descritos en el párrafo precedente.

Las restantes pruebas de pasta han indicado resultados de deformación piropoplástica demasiado elevados. Para observar los resultados de forma más clara presentamos también un histograma (figura 8) con los datos de deformación piropoplástica independizados de la variable "espesor prueba" y evaluados con referencia a la tabla 2.

Deformación Piroplástica

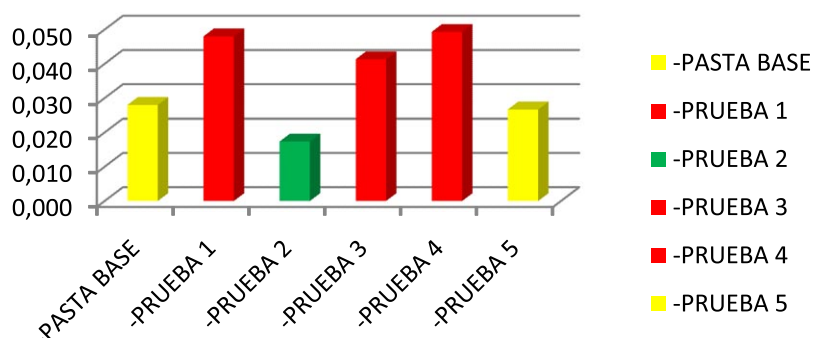


Figura 8. Tendencia de la deformación después de la cocción: cocción lenta y grado de sinterización completo

4. CONCLUSIONES

El estudio realizado ha indicado la posibilidad de identificar algunas posibles materias primas que, introducidas en las formulaciones de gres porcelánico, permiten obtener una adecuada disminución de la deformación piroplástica y, al mismo tiempo, un mejor control de la planaridad durante 36 horas después de la salida del horno.

Los resultados obtenidos están indicados en el gráfico siguiente (figura 9), donde es evidente que las pastas de pruebas 1, 3 y 4 no muestran resultados satisfactorios ni en relación con la deformación piroplástica ni por lo que se refiere al movimiento absoluto de planaridad del producto acabado en las 36 horas siguientes a la cocción.

Los resultados óptimos y mejores respecto a los de la pasta base inicial, han sido obtenidos por la pruebas 2 y 5.

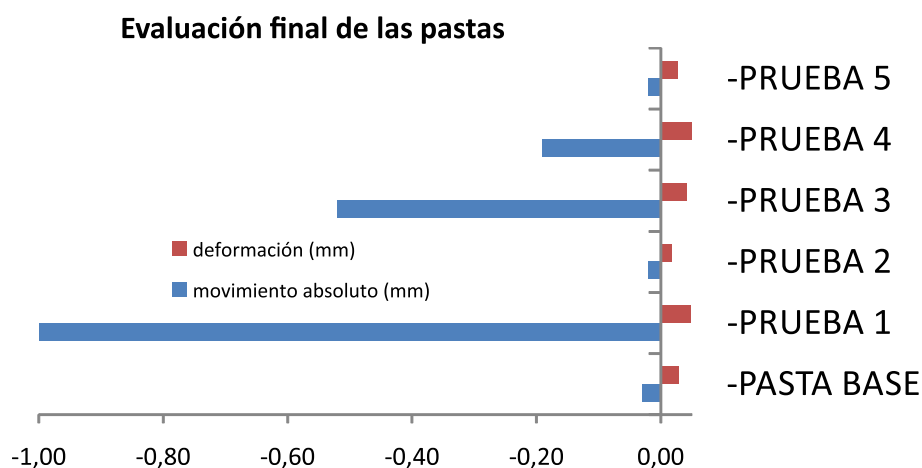


Figura 9. Evaluación final del comportamiento de las pastas experimentadas

Por lo tanto, las indicaciones composicionales y de proceso que se han obtenido por esta sesión experimental, se pueden resumir como sigue:

1. Aumentar la proporción arcillas/materiales complementarios

De esta manera aumenta la presencia de alúmina en la pasta y por consiguiente, la formación de fases mineralógicas estructurales de tipo mullítico en el producto acabado.

2. Introducir feldespatos potásicos reduciendo el sódico

De esta manera se ayuda a la formación de una fase vítrea más viscosa y, evidentemente, más estable, en particular en relación con la liberación de la tensión.

3. Mantener una pequeña porción de cuarzo

Esto contribuye a mantener un “esqueleto” durante la cocción necesario para contener la deformación pirolástica del producto acabado. No se debe añadir una porción excesiva de este elemento para que no se creen problemas en fase de enfriamiento, debidos a la transformación alotrópica de fase cuarzo β – cuarzo α a 573 °C, que llegan a ser más marcados con el aumento del tamaño de los azulejos.

4. Utilizar un ciclo de cocción adecuado a la proporción tamaño/espesor del azulejo a realizar

Este es un aspecto que actualmente suelen tener en cuenta muy pocos productores de azulejos y en particular de gres porcelánico. Hay que considerar también que con esta carrera hacia ciclos cada vez más rápidos, se pierden muchas de las cualidades que han hecho que el gres porcelánico sea superior respecto a los otros materiales cerámicos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Farzin, E. Taheri Nassaj, B. Eghbali “*Evaluacion de los esfuerzos residuales en los azulejos*”. Qualicer (2004)
- [2] M. Paganelli, C. Venturelli “*Misure indirette di alcune proprietà dei materiali ceramici e dei vetri ad alta temperatura*”. Ceramica Informazione N.453 (2006).
- [3] M. Paganelli “TCA – Corso in tecnologia ceramica applicata – (2003)