

PONENCIA 97 – C1

EL PROCESO DE COLOREADO EN SECO DEL GRES PORCELÁNICO. VARIABLES IMPLICADAS E INFLUENCIA SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS PIEZAS

J. García-Sainz⁽¹⁾, J.C. Gallart⁽¹⁾, J. Manrique⁽¹⁾, M. Ragnetti⁽¹⁾
J. García-Ten⁽²⁾, A. Moreno⁽²⁾, M.F. Quereda⁽²⁾, A. Saburit⁽²⁾

⁽¹⁾ FERRO SPAIN, S.A. Almazora (Castellón). España.

⁽²⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)
Universitat Jaume I. Castellón. España.

1 Introducción

El gres porcelánico es un tipo de baldosa cerámica cuya característica principal es su muy baja porosidad abierta (absorción de agua inferior al 0,5%), lo que ha propiciado el establecimiento de un nuevo grupo de productos (grupo BIa) en la norma ISO 13006. De entre los distintos productos incluidos en la denominación genérica gres porcelánico, el que ha experimentado un mayor crecimiento de producción en los últimos años es el gres porcelánico esmaltado [1-2]. Ello se debe a sus excelentes propiedades técnicas así como a la relativa facilidad que presenta su fabricación en las instalaciones convencionales destinadas a producir otras baldosas esmaltadas (gres y azulejos) frente a las mayores inversiones que supone la fabricación de productos no esmaltados, donde la decoración de las piezas se efectúa principalmente en la fase de prensado y, además, una parte importante de la producción experimenta una etapa de pulido de su superficie.

Una de las técnicas de decoración más extendidas en este producto es el coloreado en seco del polvo atomizado que se utiliza en la confección del soporte, lo que permite que éste juegue un papel estético destacado en el diseño de las piezas. El proceso de coloreado en seco consiste básicamente en poner en contacto el polvo atomizado con el pigmento en una mezcladora, consiguiendo que los gránulos queden recubiertos por las partículas del colorante. Este proceso, que conceptualmente es sencillo, produce una modificación importante en la microestructura de los soportes crudos de gres porcelánico, los cuales pasan a estar formados por un conjunto de zonas (gránulos de polvo atomizado deformados durante el prensado) rodeadas por una red de partículas de pigmento.

Aunque es conocido que este cambio microestructural influye sobre el comportamiento en crudo de los soportes, en la bibliografía consultada existen muy pocos estudios que aborden este tema [3]. Por ello, en este trabajo, se estudia la influencia que ejercen algunas variables involucradas en el proceso de coloreado en seco sobre el comportamiento de estos soportes durante las distintas etapas del proceso de fabricación, así como sobre las propiedades del producto cocido. Las variables consideradas han sido el tipo de polvo atomizado, su granulometría y humedad, el tipo y contenido de pigmento, su tamaño de partícula y el contenido de fluidificante.

2 Experimental

Los materiales empleados en el estudio han sido diferentes polvos atomizados utilizados habitualmente en la fabricación de gres porcelánico y pigmentos calcinados de distinta naturaleza. Para uno de estos pigmentos (H1) se ha modificado su tamaño de partícula así como el contenido de aditivo fluidificante. En la tabla 1 se muestran los diámetros característicos de la distribución del tamaño de partícula de los pigmentos (*DTP*) así como su densidad real (ρ_R) y estructura cristalina.

El trabajo ha consistido en preparar polvos atomizados coloreados en seco en los que se iban modificando tanto las características del polvo atomizado (tipo, granulometría y humedad) como las del pigmento (naturaleza, tamaño de partícula y fluidificante). Sobre las mezclas obtenidas se han determinado una serie de propiedades en crudo (diagramas de compactación y resistencia mecánica, *RM*s) y en cocido (densidad aparente, *Dapc*, contracción lineal, *CL*, absorción de agua, *AA*, coordenadas cromáticas y resistencia mecánica, *RMc*). Además se

han realizado observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido (*MEB*) y se ha determinado la cohesividad de algunos pigmentos. A continuación se describen brevemente los procedimientos empleados para la preparación de estas mezclas, el conformado y cocción de las piezas y la realización de los ensayos.

Tabla 1. Características de los pigmentos estudiados.

| Muestra | Estructura | ρ_R (g/cm ³) | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) |
|---------|--------------|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| H1 | Hematita | 5,15 | 1,1 | 2,5 | 6,0 |
| H1F | Hematita | 5,15 | 0,4 | 0,7 | 1,3 |
| H1G | Hematita | 5,15 | 2,1 | 4,5 | 14,8 |
| H2N | Hematita | 4,85 | 0,6 | 1,5 | 8,2 |
| Ct | Cristobalita | 2,46 | 1,8 | 6,8 | 14,6 |
| Zr | Circón | 4,49 | 2,2 | 6,6 | 15,1 |
| Ru | Rutilo | 4,33 | 1,3 | 2,7 | 5,6 |
| Es | Espinela | 4,40 | 1,2 | 4,5 | 9,4 |

Fluidez

La caracterización de la fluidez de los pigmentos se ha realizado utilizando células de cizalla. El funcionamiento de estos equipos, ampliamente utilizados para caracterizar la fluidez de polvos, se describe en la bibliografía [4-6]. Las células de cizalla miden, entre otros parámetros, la cohesión (*C*) o resistencia mecánica a la cizalla de lechos de partículas de polvo.

Preparación de las mezclas

El mezclado del polvo atomizado y del pigmento se realizó vía seca mediante el dispositivo que se muestra en la figura 1. Consta de un cilindro con una serie de deflectores radiales donde se introduce el polvo atomizado y el pigmento. El cilindro se hace girar en un bastidor durante un periodo de 120 segundos, de tal modo que el recubrimiento se produce al poner en contacto el polvo con el pigmento, gracias a las paredes radiales que actúan como barreras favoreciendo el mezclado. Este procedimiento proporciona un polvo atomizado similar al que se obtiene en las mezcladoras industriales.



Figura 1. Dispositivo empleado para recubrir el atomizado.

Conformado y cocción de probetas

Se conformaron probetas prismáticas de 80 mm de longitud, 20 mm de anchura y aproximadamente 7 mm de espesor, por prensado unidireccional a una humedad del 5,5 % (b.s.) y a la presión necesaria (*P*) para obtener una porosidad en crudo (ϵ) de $26,0 \pm 0,2\%$, correspondiente a los valores habitualmente utilizados en la industria. Para ello fue necesario calcular la densidad real de las mezclas y los correspondientes diagramas de compactación. Tras el secado de las probetas en estufa a 110°C , algunas de ellas se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio a distintas temperaturas máximas con un tiempo de permanencia de 6 minutos. La velocidad de calentamiento fue de $25^\circ\text{C}/\text{min}$ y el enfriamiento se efectuó por convección forzada. Tanto en crudo como en cocido se determinó la densidad aparente de las piezas por el método dimensional [7].

Resistencia mecánica

La resistencia mecánica, tanto en seco como en cocido se determinó mediante flexión por tres puntos de apoyo. Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos mecánicos (Instron) a una velocidad de deformación constante de 1 mm/min. En el caso de las probetas secas, antes de la realización de los ensayos, éstas se introdujeron en un desecador a vacío el tiempo necesario para que alcanzasen la temperatura ambiente, con el objeto de que su hidratación fuese mínima.

Coordenadas cromáticas

Las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) se determinaron en un espectrofotómetro de reflectancia difusa utilizando un iluminante tipo D_{65} y un observador standard a 10° .

3 Resultados y discusión

3.1 Observación de piezas, gránulos coloreados y partículas de pigmento

En este apartado se han realizado observaciones mediante microscopía óptica de la sección de piezas obtenidas con gránulos coloreados en seco y mediante *MEB* de los gránulos utilizados y de partículas de pigmento. En el primer caso se pretende conocer como se distribuyen las partículas de pigmento en la pieza, en el segundo el modo en que se sitúan las partículas del pigmento sobre la superficie de los gránulos de polvo atomizado y, en el tercero, observar la forma en que el fluidificante se ubica sobre las partículas de pigmento.

En la figura 2 se muestra la sección pulida de una pieza obtenida a partir de gránulos coloreados en seco. Se observa que está formada por una matriz de color claro correspondiente a la sección de los gránulos de polvo atomizado, en la que se observan unas líneas de color oscuro formadas por las partículas de pigmento. Estas líneas proceden de las periferias y superficies de unión entre los gránulos. La presencia de las zonas ricas en pigmento, dependiendo del contenido y de las características de éste (densidad, tamaño de partícula, etc.) influirá sobre el comportamiento y propiedades de las piezas como se verá más adelante.

En las figuras 3 y 4 se observan gránulos coloreados industrialmente con un 1 % del pigmento H1. Puede apreciarse que sobre la superficie del gránulo existen numerosas partículas, siendo las de color más claro las correspondientes al pigmento. Estas partículas se encuentran distribuidas de forma bastante homogénea por toda la superficie del gránulo, aunque para contenidos superiores comienzan a observarse aglomeraciones de pigmento en zonas preferenciales, como por ejemplo el hueco característico que presentan los gránulos de atomizado. El proceso de coloreado en seco empleado en el laboratorio proporciona gránulos con un aspecto idéntico a los gránulos industriales, lo que valida visualmente el procedimiento de coloreado descrito en el apartado 2.

En la figura 4 se muestra con mayor detalle la superficie del gránulo, en la que se observa que las partículas de pigmento se encuentran prácticamente desaglomeradas, a excepción de los agregados de mayor dureza provenientes del proceso de calcinación. Estos resultados indican que el proceso de mezclado industrial es bastante efectivo.

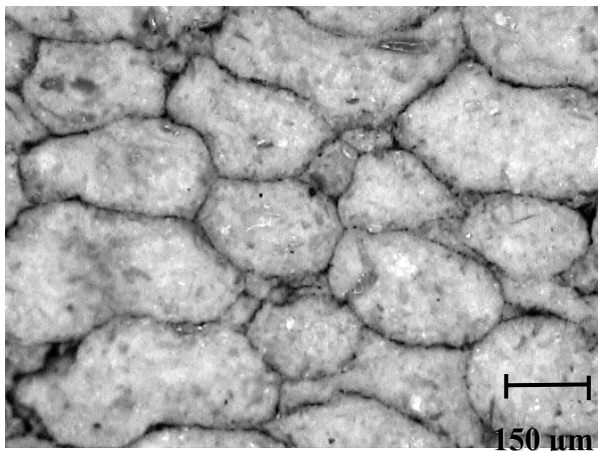


Figura 2. Sección de una pieza conformada con gránulos coloreados en seco.

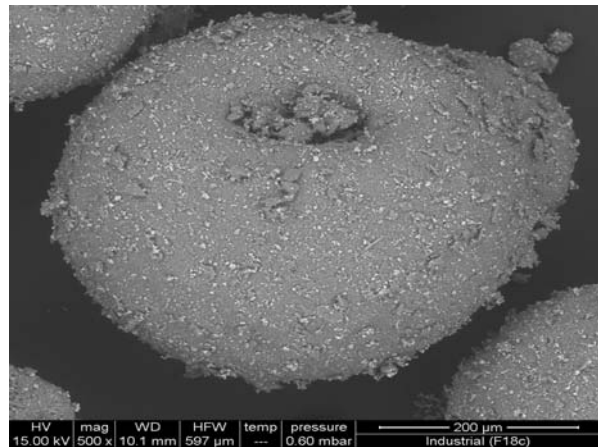


Figura 3. Aspecto de un gránulo coloreado en seco.

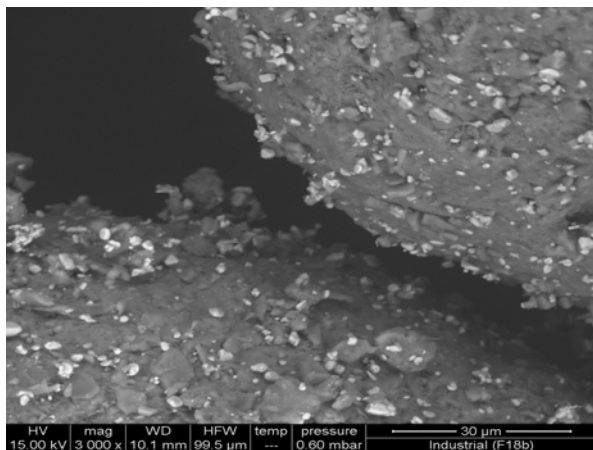


Figura 4. Detalle de la superficie de un gránulo.

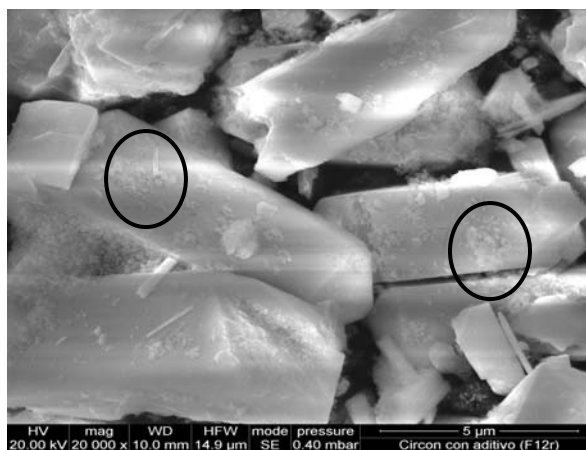


Figura 5. Aspecto de una muestra de pigmento con fluidificante.

Habitualmente se introducen pequeñas proporciones de aditivos fluidificantes a los pigmentos utilizados para colorear en seco los gránulos de polvo atomizado. Estos aditivos tienen como principal objetivo disminuir la cohesividad entre las partículas de pigmento y, de este modo, aumentar su fluidez para mejorar el comportamiento del pigmento durante su dosificación, transporte y mezclado con el polvo atomizado. En la figura 5 se muestra el aspecto que presentan los cristales del pigmento Zr con fluidificante, utilizando la señal de electrones secundarios, en cuya superficie se observa la presencia de unas partículas más claras, indicadas con círculos, correspondientes al aditivo. Éste, en el porcentaje empleado industrialmente, no es capaz de recubrir en su totalidad la partícula de pigmento y se acumula principalmente en las irregularidades de la superficie de los cristales y en los huecos existentes entre ellos. De este modo puede decirse que las partículas de fluidificante actúan como separadores, situándose entre los cristales de pigmento, lo que favorece el deslizamiento entre ellos y dificulta su aglomeración.

3.2 Medidas de cohesión

Se han realizado medidas de cohesión de los pigmentos industriales, así como del pigmento H1 con distintos contenidos de fluidificante (entre el cero y en 4,0% en peso). En la Figura 6 se representa la variación de la cohesión de los diferentes lechos de hematita estudiados en este trabajo con distintos porcentajes de fluidificante, con la presión aplicada, σ_l . Se aprecia cómo, al aumentar la presión, se incrementa la cohesión de todos los lechos estudiados. El efecto de la presión disminuye hasta prácticamente anularse al aumentar el porcentaje de fluidificante en el lecho. Además, para una misma presión aplicada, la cohesión se reduce con el contenido en fluidificante.

La presión o tensión de consolidación a la que es sometido un polvo durante su manipulación no es constante. En efecto, la presión que soporta un polvo durante su transporte por una cinta no es la misma que la que soporta cuando se almacena en un silo. En la Figura 6 se han definido los diferentes niveles de presión que soporta un polvo, en las diferentes operaciones a las que se le puede someter durante su manipulación en un proceso industrial.

Para poder comparar el comportamiento de los pigmentos entre sí y cuantificar el efecto del fluidificante, dado que los niveles de presión a los que se verán sometidos los pigmentos durante la operación de dosificación y mezclado son muy bajos, se ha considerado conveniente utilizar la cohesión de estos materiales en ausencia de tensión normal, calculada como la ordenada en el origen de las curvas $C = f(\sigma_l)$ de la Figura 6.

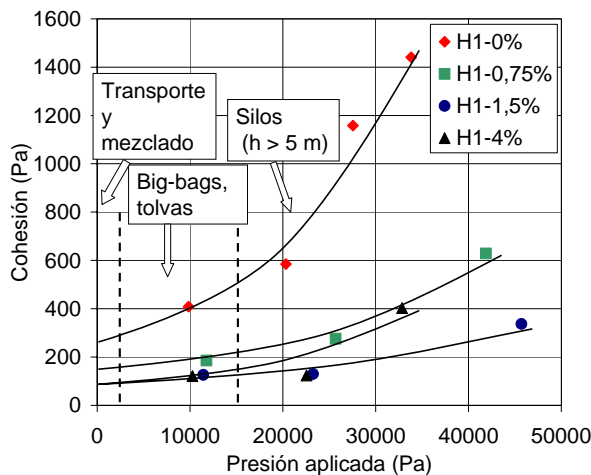


Figura 6. Evolución de la cohesión del pigmento H1 distinto contenido de fluidificante.

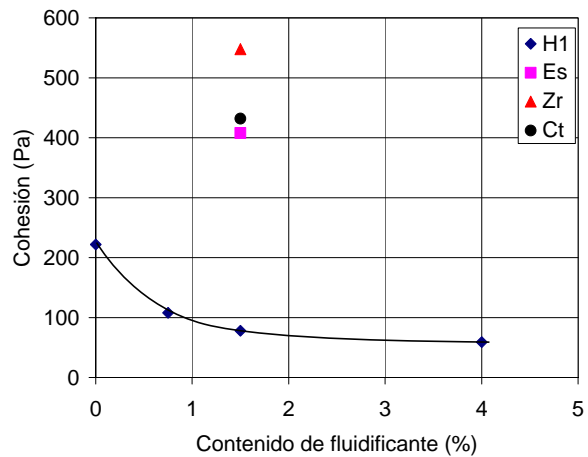


Figura 7. Cohesión de los pigmentos para un valor de compresión cero.

Estos valores, que se muestran en la figura 7, indican que para el pigmento H1 el aumento en el contenido de fluidificante disminuye progresivamente la cohesividad, siendo este aumento más acusado para los primeros porcentajes de fluidificante (hasta el 1,5 %). Porcentajes superiores de aditivo no reducen significativamente la cohesividad, lo que indica que la dosificación de fluidificante idónea debe situarse entre el 1 y el 2 % para este pigmento. Este comportamiento está de acuerdo con la práctica industrial, donde se ha comprobado que la ausencia de fluidificante además de empeorar la dosificación, dificulta el proceso de mezclado con el granulado atomizado generando aglomerados de pigmento.

En la figura también se representa la cohesividad del resto de pigmentos ensayados con el 1,5 % de fluidificante, observándose que la cohesión es marcadamente diferente para los distintos pigmentos estudiados. Este comportamiento, que no puede justificarse teniendo en cuenta únicamente el tamaño medio de las partículas de pigmento, necesita un análisis más profundo ya que probablemente existan otros parámetros (distribución del tamaño de las partículas, forma, capacidad de recubrimiento del fluidificante, higroscopicidad, etc.), que también juegan un papel importante en este comportamiento.

3.3 Influencia del contenido de pigmento

Los ensayos se han realizado utilizando el polvo atomizado STD y el pigmento H1 en porcentajes comprendidos entre el cero y el 4,0 %, lo que cubre el intervalo habitual de pigmento utilizado en la industria. En la figura 8 se muestra la presión de prensado que es necesario aplicar para mantener invariable la porosidad de las piezas crudas en función del contenido de pigmento, la cual se calculó a partir de los correspondientes diagramas de compactación. Puede observarse que a medida que aumenta la proporción de pigmento es necesario elevar la presión de prensado, siendo esta relación de tipo exponencial. El aumento de presión no es importante para los porcentajes de pigmento utilizados en la industria (para el 2% de pigmento el aumento de presión es únicamente de 10 kg/cm²), sin embargo si se incrementa el porcentaje de pigmento hasta el 4%, el aumento de la presión comienza a ser apreciable, concretamente para el pigmento estudiado es de 40 kg/cm².

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en otros trabajos [3], donde se relaciona el aumento de la presión de prensado con el deficiente empaquetamiento que presentan las partículas de pigmento, las cuales, como ya se ha indicado, se concentran en determinadas zonas de la pieza (las correspondientes a las periferias de los gránulos). En este caso, para porcentajes de pigmento inferiores al 2,0 %, el aumento de la presión es prácticamente nulo, lo que se debe a que las partículas de pigmento se encuentran individualizadas sobre la superficie de los gránulos. Ello conduce a que tras el prensado no se forme una costra o capa de partículas de pigmento de alta porosidad entre los gránulos. En cambio, cuando la cantidad de pigmento alcanza el 4,0 %, existe una gran cantidad de partículas de pigmento sobre la superficie de los gránulos, lo que conduce a que tras el prensado se forme una costra formada exclusivamente por este tipo de partículas, la cual presenta una elevada porosidad. La presencia de estas zonas ricas en pigmento requiere aumentar la presión de prensado para mejorar la compacidad global de la pieza y así compensar la elevada porosidad de las zonas con pigmento.

La influencia del contenido de pigmento sobre la resistencia mecánica de las piezas secas también se muestra en la figura 8. En ella se observa que el aumento de la proporción de pigmento produce una reducción paulatina de

la resistencia mecánica, siendo esta tendencia más acusada para contenidos en pigmento inferiores al 2,0%. Contenidos de pigmento más elevados no originan una reducción adicional en el valor de la resistencia mecánica. Dado que las piezas crudas conformadas a partir de polvos atomizados se fracturan preferentemente por las zonas de unión entre gránulos [8] y que el pigmento se concentra en estas mismas zonas, puede concluirse que la presencia de pigmento produce dos efectos; reducción de las fuerzas de unión entre los gránulos adyacentes en la pieza y aumento del tamaño del defecto natural, lo que justifica la reducción de la resistencia mecánica observada [3].

En lo que respecta a la fundencia de la composición, no se han detectado cambios en la temperatura de máxima densificación (T_{max}) para este pigmento, como se observa en la tabla 2. En ella también se incluyen los valores de la resistencia mecánica de las piezas cocidas (RMc), pudiendo apreciarse una pequeña pérdida de resistencia mecánica (12%) para porcentajes de pigmento del 4,0%. El motivo de esta disminución podría asociarse a la existencia de zonas ricas en pigmento, que sinterizan de forma distinta al resto de pieza, y actúan como defectos iniciadores de la grieta. No obstante, para las cantidades de pigmento utilizadas industrialmente ($< 2,0\%$) no deben observarse cambios significativos en esta propiedad.

Finalmente, en la figura 9 se muestra la evolución de las coordenadas cromáticas con el contenido de pigmento H1. El aspecto más importante de esta figura es la saturación del color que se observa para porcentajes de pigmento del 2,0%.

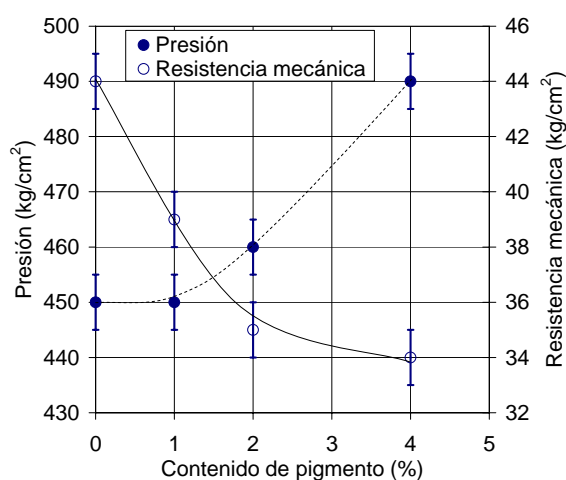


Figura 8. Evolución de la presión de prensado y de la resistencia mecánica en seco con el contenido de pigmento.

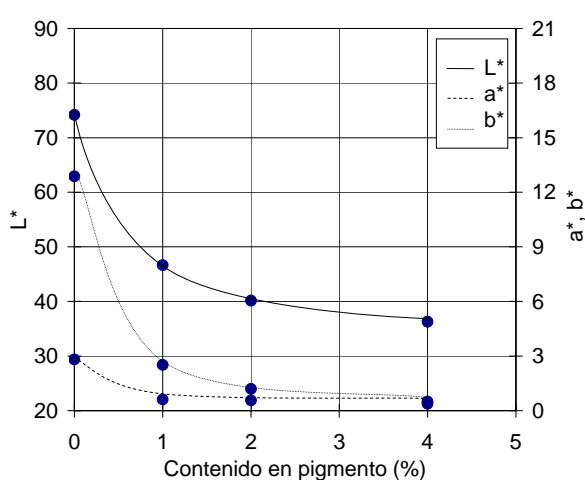


Figura 9. Evolución de las coordenadas cromáticas L^* , a^* y b^* con el contenido de pigmento.

Tabla 2. Temperatura de máxima densificación y resistencia mecánica a dicha temperatura.

| Contenido de pigmento (%) | 0,0 | 1,0 | 2,0 | 4,0 |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| T_{max} (°C) | 1188 ± 5 | 1185 ± 5 | 1185 ± 5 | 1187 ± 5 |
| RMc (kg/cm ²) | 710 ± 15 | 670 ± 15 | 700 ± 15 | 620 ± 15 |

3.4 Influencia de las características del polvo atomizado

En este apartado se ha estudiado la influencia del tipo de composición, la granulometría del polvo atomizado y su humedad. Se ha observado que la utilización de polvos atomizados de distintos fabricantes no influye apreciablemente sobre el cambio en el comportamiento y propiedades de las piezas que produce la utilización de esta técnica decorativa, aunque se tiene constancia de la existencia de algunas diferencias durante la etapa de secado (como la aparición de pequeñas grietas), las cuales deben asociarse a las propias características del polvo atomizado utilizado y no al proceso de coloreado en seco.

Los resultados correspondientes a la influencia de la granulometría del polvo atomizado se presentan en la tabla 3, en la que se muestran los valores obtenidos para el atomizado STD con un 1% del pigmento H1 (STD) y para esta misma muestra

preparada a partir de la fracción granulométrica superior a $200\mu\text{m}$ ($STD > 200$) e inferior a $500\mu\text{m}$ ($STD < 500$). Los resultados indican que no existen diferencias apreciables entre las muestras ensayadas, debido al bajo porcentaje de gránulos

inferiores a 200 μm y superiores a 500 μm que habitualmente presentan este tipo de polvos atomizados (inferior al 15 %).

Se ha observado mediante microscopía óptica que a medida que aumenta la humedad del polvo atomizado también lo hace su capacidad para recubrirse con partículas de pigmento. Así, cuando el polvo atomizado no contiene humedad, el pigmento se concentra casi exclusivamente en el hueco que presentan los gránulos, mientras que a

Tabla 3. Influencia de la granulometría.

| Propiedad | STD | STD>200) | STD<500 |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| P (kg/cm^2) | 450 \pm 5 | 450 \pm 5 | 450 \pm 5 |

| | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| RM _s (kg/cm^2) | 39 \pm 1 | 40 \pm 1 | 39 \pm 1 |
| T _{max} ($^{\circ}\text{C}$) | 1185 \pm 5 | 1186 \pm 5 | 1184 \pm 5 |
| D _{apc} (g/cm^3) | 2,399 \pm 0,005 | 2,410 \pm 0,005 | 2,408 \pm 0,005 |
| CL (%) | 7,1 \pm 0,1 | 7,1 \pm 0,1 | 7,1 \pm 0,1 |
| AA (%) | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| L* | 46,3 1 \pm 0,3 | 46,3 \pm 0,3 | 46,1 \pm 0,3 |
| a* | 0,6 \pm 0,1 | 0,7 \pm 0,1 | 0,7 \pm 0,1 |
| b* | 2,4 \pm 0,1 | 2,4 \pm 0,1 | 2,0 \pm 0,1 |
| RM _c (kg/cm^2) | 670 \pm 15 | 690 \pm 15 | 680 \pm 15 |

humedades superiores las partículas de pigmento se distribuyen de forma más homogénea sobre la superficie del gránulo. No obstante, hay que indicar que para los contenidos habituales de humedad del polvo atomizado (entre el 4 % y el 7 %), no se observan diferencias apreciables en el modo en que el pigmento se distribuye sobre los gránulos, lo que conduce a la inexistencia de diferencias significativas de color cuando se modifica la humedad del polvo atomizado.

3.5 Influencia de las características del pigmento

Las características del pigmento estudiadas en este apartado han sido el tamaño de partícula, el tipo de pigmento y el contenido de fluidificante.

3.5.1 Influencia del tamaño de partícula del pigmento

Esta fase del trabajo se realizó con el polvo atomizado STD y con el pigmento H1 en porcentajes de 1,0 y 2,0 % modificando su tamaño de partícula (H1F y H1G) según lo indicado en el apartado 2. En la tabla 1 se muestran los diámetros característicos de las *DTP* de estas muestras.

En las figuras 10 a 13 se muestra el aspecto de las partículas de las muestras de pigmento observadas por *MEB*, donde se aprecia con claridad que mientras que la muestra H1F está formada exclusivamente por cristales individualizados de pigmento (se ha llegado incluso a romper el cristal primario), en las muestras H1 y en particular en la H1G se observa la presencia de agregados y aglomerados de cristales de pigmento que se han formado durante el proceso de calcinación. La diferencia entre los aglomerados/agregados de estas dos últimas muestras estriba en su cantidad, tamaño y porosidad. Así, mientras que la muestra H1 (figura 11) presenta algunos agregados de pequeño tamaño y bastante compactos, en la muestra H1-G (figuras 12 y 13) se observan, además de agregados, aglomerados de tamaño considerable y con una estructura más abierta. El hecho de que la muestra H1 posea agregados puede deberse a que éstos presentan una mayor dureza (entendida como resistencia mecánica) y, por tanto, son más difíciles de disgregar en los cristales que los forman durante el proceso de molienda.

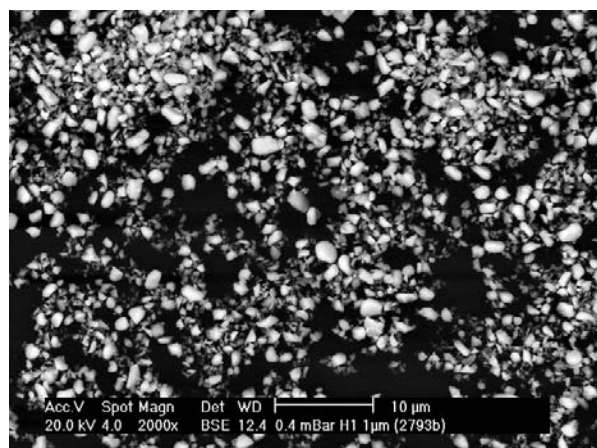


Figura 10. Aspecto de la muestra H1F observada con el MEB.

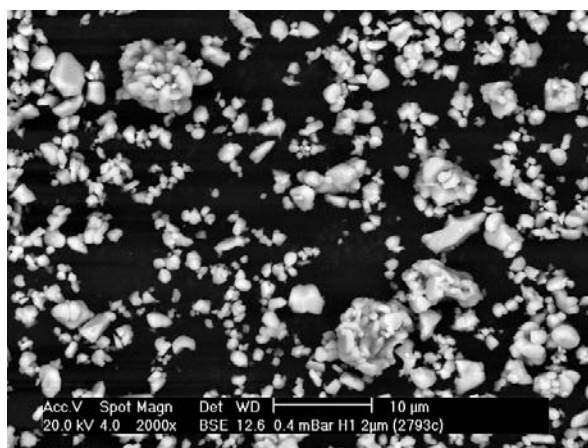


Figura 11. Aspecto de la muestra H1 observada con el MEB.

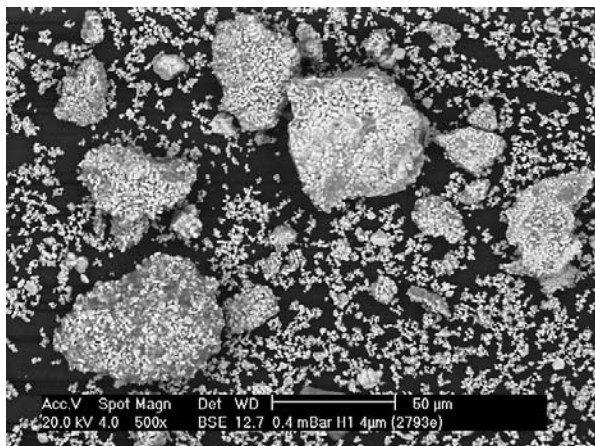


Figura 12. Aspecto de la muestra H1G observada con el

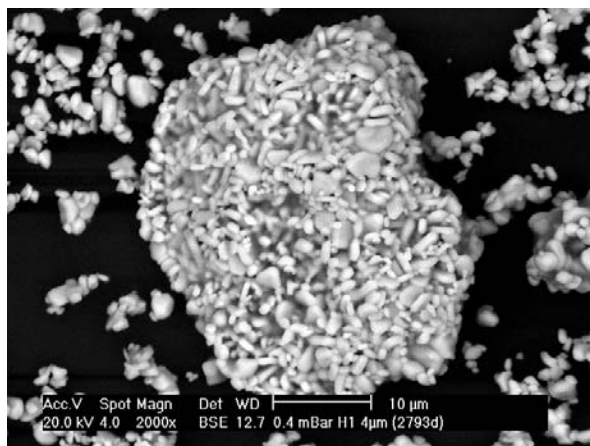


Figura 13. Detalle de uno de los aglomerados de la muestra H1G.

La modificación de la *DTP* del pigmento H1 no influye significativamente sobre el comportamiento durante el prensado del polvo atomizado coloreado, dado que las presiones de prensado para estas composiciones fueron de 450 kg/cm² cuando el porcentaje de pigmento es del 1,0 % y 460 kg/cm² para el 2,0% de pigmento.

En lo que respecta a la resistencia mecánica de las piezas secas, en la figura 14 se representa esta propiedad frente al tamaño medio del pigmento utilizado para las composiciones que incorporan el 1,0 % y 2,0 % de pigmento. Puede observarse que, independientemente del porcentaje de pigmento utilizado, al aumentar el tamaño de partícula del pigmento también lo hace la resistencia mecánica de las piezas. Ello indica que la utilización de pigmentos de mayor tamaño de partícula disminuye en menor medida la pérdida de resistencia mecánica asociada al proceso de coloreado en seco, llegándose a alcanzar valores próximos al atomizado STD para el pigmento con un mayor tamaño de partícula.

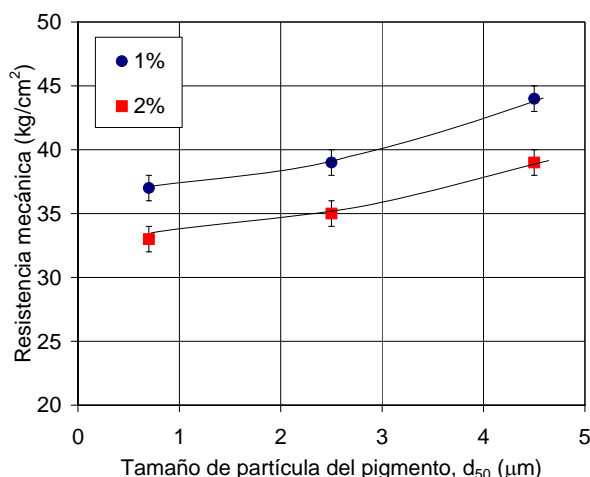


Figura 14. Evolución de la resistencia mecánica en seco con el tamaño del pigmento H1.

Para conocer los motivos por los que disminuye la resistencia mecánica de las piezas al reducirse el tamaño de partícula del pigmento se observó la sección de rotura por *MEB*. En las figuras 15 a 17 se muestran el aspecto de las piezas con un 2,0 % de pigmento, observándose que la sección de rotura está formada por dos zonas, una de color más oscuro que corresponde a los gránulos de polvo atomizado que se han fracturado y otra de color más claro correspondiente a la superficie de gránulos sin fracturar, que es donde se encuentran las partículas de pigmento. Es en esta última zona donde se aprecian las diferencias más importantes. Así, cuando el tamaño de partícula de pigmento es muy pequeño (H1F) se aprecia que los pequeños cristales de pigmento recubren prácticamente la totalidad de la superficie de los gránulos. Ello dificulta la existencia de contactos entre gránulos vecinos, reduciéndose el área de unión entre ellos y en consecuencia disminuyendo la resistencia mecánica de la pieza. Para el tamaño de partículas intermedio (H1, figura 16) la presencia de algunos agregados de cristales de pigmento permite la existencia de un mayor contacto entre gránulos vecinos, dado que el pigmento no es capaz de recubrir con tanta eficacia la superficie de los gránulos, lo que conduce a un aumento de la resistencia mecánica. Finalmente, la gran cantidad de aglomerados de tamaño elevado en el pigmento de mayor tamaño de partícula (H1G, figura 13) deja una gran cantidad de la superficie de los gránulos sin recubrir, lo que incrementa la superficie de contacto entre los gránulos y con ello la resistencia mecánica de las piezas.

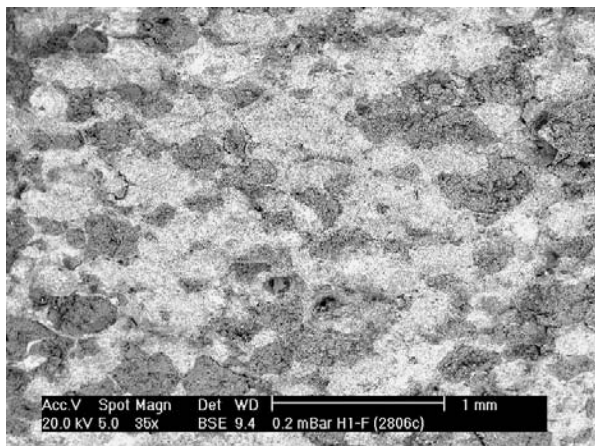


Figura 15. Muestra 2% H1F. Sección de rotura.

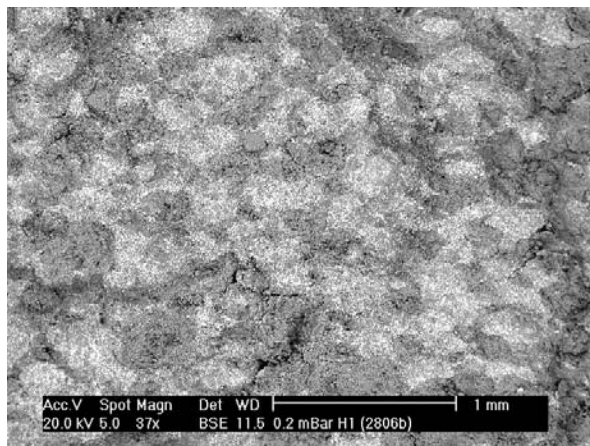


Figura 16. Muestra 2% H1. Sección de rotura.

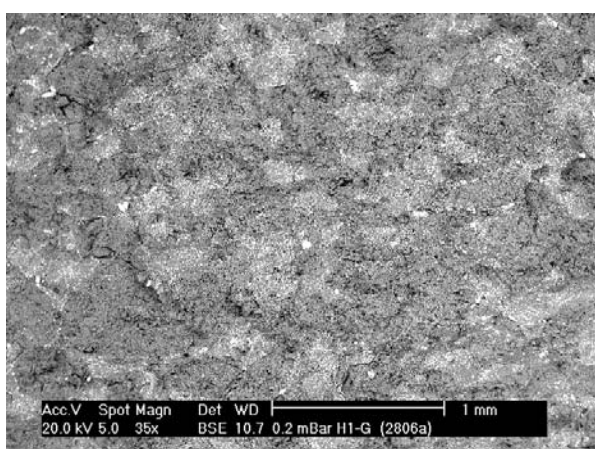


Figura 17. Muestra 2% H1G. Sección de rotura.

Estos resultados sugieren que una de las líneas de actuación para intentar disminuir en la medida de lo posible la pérdida de resistencia mecánica en seco de las piezas consiste en aumentar el tamaño de partícula del pigmento. Sin embargo, es conocido que un aumento del tamaño de partícula puede repercutir desfavorablemente sobre la intensidad o el desarrollo del color en la pieza cocida, al disminuir la interacción entre los rayos de luz y las partículas de pigmento [9]. Al objeto de cuantificar la influencia del tamaño de partícula del pigmento sobre el rendimiento del mismo se cocieron piezas a la temperatura de máxima densificación sobre las cuales se determinaron sus coordenadas cromáticas. En la figura 18 se muestran estos resultados, apreciándose que la disminución del tamaño de partícula del pigmento proporciona a las piezas un menor valor de la coordenada L^* y mayores valores de la coordenada a^* . La coordenada b^* es más estable, aunque aumenta ligeramente en la composición con el pigmento de menor tamaño. Los resultados justifican el motivo por el que este pigmento se somete a una molienda enérgica en molinos de chorro de aire e indican que un aumento en el grado de molienda repercute favorablemente en el desarrollo del color. Sin embargo, el aumento de las coordenadas a^* y b^* para el pigmento de menor tamaño de partícula sugieren que, para este tamaño, se está produciendo el inicio de la disolución del pigmento, con la consiguiente incorporación del hierro en la fase líquida.

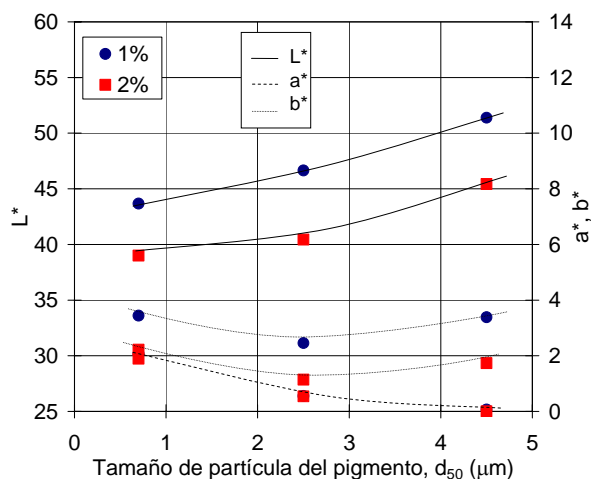


Figura 18. Evolución de las coordenadas cromáticas con el tamaño de pigmento.

Estos resultados podrían abrir la posibilidad de aumentar la intensidad de los colores de los soportes de gres porcelánico sin que ello disminuya excesivamente la resistencia mecánica en seco de las piezas mediante el empleo de pigmentos de mayor tamaño de partícula introducidos en porcentajes superiores.

3.5.2 Influencia del tipo de pigmento

La utilización de pigmentos de distinta naturaleza influye ligeramente sobre el comportamiento en el prensado, lo que obliga a modificar la presión aplicada si se desea mantener la porosidad de las piezas. En la tabla 4 se muestra el incremento de presión aplicada para cada composición respecto al atomizado sin pigmento (STD). Puede observarse que este efecto es muy pequeño cuando la cantidad de pigmento utilizada es del 1,0% y algo mayor cuando se introduce un 2,0 % de colorante. Porcentajes superiores de pigmento repercuten de forma importante sobre la porosidad de las piezas, como se ha podido comprobar en el apartado 3.3.

Tabla 4. Incremento en la presión de prensado (kg/cm^2).

| Contenido de pigmento (%) | H1 | Es | H2N | Ct | Zr | Ru |
|---------------------------|----|----|-----|----|----|----|
| 1,0 | 0 | 0 | 10 | 10 | 10 | 20 |
| 2,0 | 10 | 10 | 30 | 30 | 30 | 40 |

La utilización de colorantes mediante la técnica de coloreado en seco produce una disminución de su resistencia mecánica, como se observa en la figura 19, en la que se representa esta característica en función del contenido de pigmento en piezas de porosidad constante para los diferentes colorantes ensayados. Puede apreciarse que el tipo de pigmento influye de forma importante sobre la resistencia mecánica, pudiéndose clasificar los pigmentos en dos grupos dependiendo de la disminución que originan cuando se introducen en un 2,0 %. Así, existe un primer grupo formado por los pigmentos Zr y Es que produce una pérdida de resistencia mecánica inferior al 10 % y un segundo grupo formado por los pigmentos H1, Ru, H2N y Ct con pérdidas entorno al 20 %. Para los porcentajes de pigmento empleados industrialmente (próximos al 1%), la disminución de la resistencia mecánica es inferior al 15 % en todos los casos, lo que asegura que las piezas presenten un buen comportamiento mecánico.

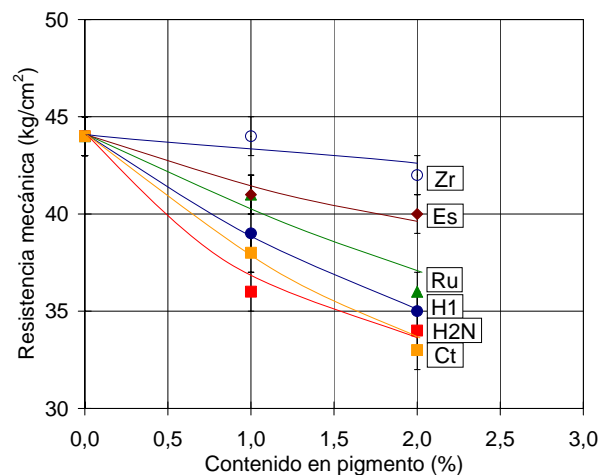


Figura 19. Evolución de la resistencia mecánica en seco con el contenido de pigmento.

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de partículas de pigmento dificulta los contactos entre gránulos vecinos, siendo este efecto más acusado a medida que aumenta la cantidad de partículas. La cantidad de partículas de pigmento depende principalmente del porcentaje de pigmento adicionado, de su densidad real y de su *DTP*. Al objeto de disponer de un parámetro (S^*) sencillo y fácilmente calculable relacionado con la cantidad de partículas de pigmento se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$S^* = X_p \cdot \frac{S}{\rho_R}$$

siendo X_p la cantidad de pigmento (en porcentaje en peso) y S la superficie específica de la muestra por unidad de volumen suponiendo que las partículas son esféricas. El valor de S se obtiene fácilmente a partir de la DTP , e incluso algunos equipos de medida de la DTP lo proporcionan directamente.

La figura 20 muestra la resistencia mecánica de las piezas en seco para cada uno de los pigmentos ensayados. Se observa una cierta dispersión en los resultados debida probablemente a la no esfericidad de las partículas de pigmento, aunque existe una clara tendencia. Así, a medida que aumenta el valor de S^* (mayor número de partículas de pigmento), disminuye la resistencia mecánica de las piezas para los dos contenidos en pigmento ensayados. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la cantidad de partículas de pigmento sobre los valores de resistencia mecánica y la utilidad del parámetro S^* para conocer la influencia de un determinado pigmento sobre la resistencia mecánica en seco de las piezas.

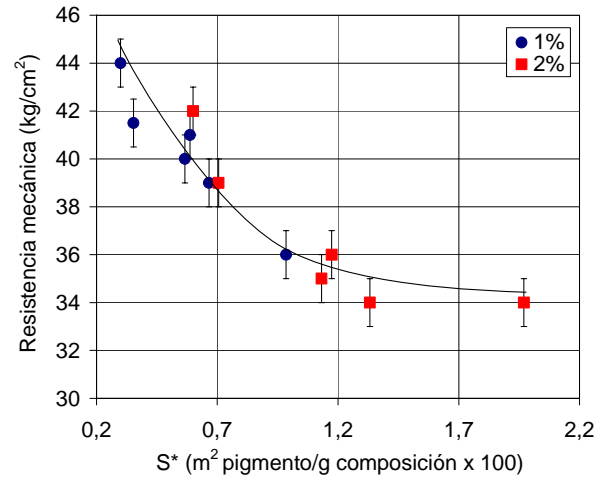


Figura 20. Evolución de la resistencia mecánica en seco con el parámetro S^* .

En lo que respecta al comportamiento en la cocción (tabla 5) se han detectado pequeños cambios en los valores de la temperatura de máxima densificación (T_{max}) para las composiciones con el 2,0 % de pigmento, aunque ni la contracción lineal (CL) ni la densidad aparente de dichas piezas (D_{apc}) varía entre las distintas composiciones coloreadas, por lo que puede concluirse que el tipo de pigmento, de entre los ensayados, no ejerce una influencia apreciable sobre estas propiedades. Sin embargo, se han observado pequeñas variaciones en la resistencia mecánica (RMc) de las piezas cocidas, que son siempre inferiores al 10 % excepto en la composición con el pigmento Ct en la que esta disminución es próxima al 20 %. El mayor número de partículas de pigmento en esta composición (la densidad real del pigmento Ct es inferior a la del resto) podría ser el origen de esta diferencia.

Tabla 5. Propiedades en cocido del polvo atomizado sin colorear (STD) y coloreado con un 2,0 % de pigmento.

| Propiedad | STD | H1 | H2N | Ru | Es | Zr | Ct |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T_{max} | 1188±5 | 1185±5 | 1186±5 | 1186±5 | 1186±5 | 1186±5 | 1196±5 |
| CL | 6,9±0,1 | 6,7±0,1 | 6,8±0,1 | 6,7±0,1 | 6,7±0,1 | 6,7±0,1 | 6,8±0,1 |
| D_{apc} | 2,380±0,005 | 2,419±0,005 | 2,423±0,005 | 2,414±0,005 | 2,414±0,005 | 2,411±0,005 | 2,380±0,005 |
| RMc | 710±15 | 700±15 | 670±15 | 640±15 | 640±15 | 680±15 | 580±15 |

3.5.3 Influencia del contenido en fluidificante

En este apartado se estudia la influencia que ejerce el contenido de este tipo de aditivo sobre el comportamiento en el prensado y las propiedades mecánicas de las piezas. Para ello se ha utilizado el pigmento H1 y el polvo atomizado STD.

Se ha observado que la presencia del aditivo empleado (sílice coloidal) en los porcentajes ensayados (del cero al 4,0% en peso respecto al pigmento) no influye en la presión de prensado necesaria para obtener la porosidad requerida en las composiciones con el 1,0 % y 2,0 % de pigmento. Únicamente se observa un aumento de 10 kg/cm² en la composición con el mayor contenido de fluidificante.

En lo que respecta a la resistencia mecánica en seco, en la figura 21 se muestra la evolución de esta propiedad con el contenido de fluidificante para los

dos porcentajes de pigmento ensayado. Puede apreciarse que la resistencia mecánica no varía de forma importante al aumentar la proporción de fluidificante, aunque es posible observar una pequeña disminución de esta propiedad para las primeras adiciones de fluidificante.

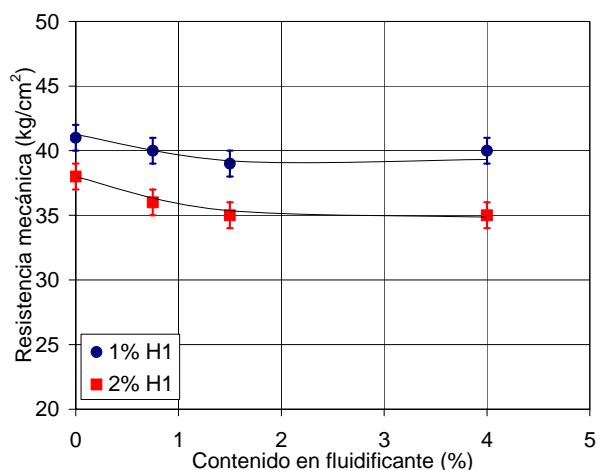


Figura 21. Evolución de la resistencia mecánica en seco con el contenido en fluidificante.

4 Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la influencia que ejercen las características del polvo atomizado y del pigmento sobre el comportamiento y propiedades de piezas de gres porcelánico coloreadas en seco. Las conclusiones más importantes son las siguientes:

- Se ha observado que las características del polvo atomizado no ejercen una influencia apreciable sobre las propiedades de las piezas coloreadas en seco en los intervalos de variación que habitualmente se observan en la industria.
- La determinación de la cohesión para un pigmento dado permite determinar la dosificación de fluidificante adecuada. Sin embargo, al comparar los valores de cohesión de distintos pigmentos, no han podido correlacionarse estos valores con las características del pigmento, ya que probablemente existan otros parámetros (*DTP*, forma de las partículas, fuerzas electrostáticas, higroscopicidad, etc.), que también jueguen un papel importante en este comportamiento.
- La presencia de pigmento en la periferia de los gránulos de polvo atomizado únicamente modifica la porosidad de las piezas crudas cuando la cantidad de pigmento es elevada. Para los porcentajes de pigmento habitualmente utilizados en la industria (inferiores al 2,0 %) no se observan diferencias importantes.
- Se ha observado una disminución de la resistencia mecánica en seco de las piezas al utilizar la técnica de coloreado en seco. Ello se debe a que las partículas de pigmento se sitúan en la periferia de los gránulos, debilitando las uniones entre ellos y reduciendo la resistencia mecánica de las piezas. Para un pigmento determinado, la pérdida de resistencia mecánica es menos importante a medida que aumenta el tamaño de las partículas, lo que se debe asociarse al aumento del área de contacto de los gránulos.
- Las características del pigmento que ejercen una mayor influencia sobre las propiedades de las piezas son su tamaño de partícula y densidad real. La estructura cristalina del pigmento y el contenido en fluidificante no ejercen un efecto apreciable sobre las piezas.
- Se ha definido un parámetro (S^*) relacionado con la cantidad de partículas de pigmento que se introducen en la composición. Este parámetro permite relacionar adecuadamente la pérdida de resistencia mecánica en seco con las características del pigmento.
- La técnica de coloreado en seco no modifica de forma significativa la fundencia de la composición, ni las propiedades de las piezas cocidas.

Bibliografía

- [1] ASCER. Informe Los sectores español y mundial de fabricantes de baldosas cerámicas 2004. En: <http://www.spaintiles.info/documentos/inf2004.pdf> [Consulta: 2006-11-05]
- [2] *Piastrelle di ceramica: Indagine statistica sull'Industria Italiana Anno 2006*. Sassuolo: Confindustria ceramica, 2007
- [3] GARCÍA-TEN, J.; SÁNCHEZ, E.; QUEREDA, P.; SABURIT, A.; SÁNCHEZ, J.; SALES, J.; SOLER, C. Influencia del coloreado en seco en el comportamiento mecánico de piezas crudas de gres porcelánico. En: CARDA CASTELLÓ, J.B. *Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos*

y vítreos en el nuevo milenio: Libro de resúmenes de los trabajos presentados a la XLVI reunión anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 2006, p. 42.

- [4] JENIKE, A.W.; JOHANSON, J.R. Flow of bulk solids / in bins. Review of the principles of flow of bulk solids. *CIM Trans.*, 73, 141-146, 1970.
- [5] PESCHL, I.A.S.Z. Measurement and evaluation of mechanical properties of powders. *Powder Handling Process.*, 1(2), 135-141, 1989.
- [6] AMORÓS, J.L.; MALLOL, G.; GARCÍA, J.; SÁNCHEZ, E. Diseño de silos y tolvas para el almacenamiento de materiales pulverulentos. Problemas asociados a la operación de descarga. *Tile Brick Int.*, 17(1), 15-23, 2001.
- [7] ENRIQUE, J.E.; GARCÍA, J.; AMORÓS, J.L.; BELTRÁN, V. Alternativas al método de inmersión en mercurio para la determinación de la densidad aparente de baldosas cerámicas. *Téc. Cerám.*, 250, 18-27, 1997.
- [8] AMORÓS, J.L.; CANTAVELLA, V.; JARQUE, J.C.; FELIU, C. Fracture properties of spray-dried powder compacts. Effect of granule size. *J. Eur. Ceram. Soc.*, en prensa.
- [9] MURDOCK, S.H.; WISE, T.D.; EPPLER, R.A. The effect of pigment particle size on glaze color. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10(1-2), 55-64, 1989.