

LA ARCILLA ILITICA EN LA OBTENCION DE PORCELANAS DE ALTA RESISTENCIA MECANICA. II. MATERIALES EN CUYA COMPOSICION INTERVIENE EL CAOLIN DE PUENTEDEUME (LA CORUÑA) ⁽¹⁾

J. M.^a GONZALEZ PEÑA y F. SANDOVAL DEL RIO

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C., Arganda del Rey (Madrid)

RESUMEN

Se estudia el efecto, que la modificación del componente plástico de porcelanas de alta alúmina ejerce sobre sus características y propiedades tecnológicas.

En una serie de publicaciones sucesivas se da cuenta de los estudios realizados en composiciones en las que intervienen cinco arcillas españolas de cocción clara sustituyendo a cantidades equivalentes de caolín.

El presente trabajo se refiere a las composiciones en que interviene el caolín de Puente deume (La Coruña).

En los productos finales se realiza la determinación cuantitativa de sus fases cristalinas: α -alúmina, mullita y fases de sílice. Su microtextura y microestructura son estudiadas por microscopía óptica y electrónica respectivamente.

Se evalúan la resistencia mecánica, el comportamiento dilatométrico y la conductividad eléctrica de las porcelanas resultantes.

Se comprueba que la sustitución ensayada de caolín por arcilla mejora la resistencia mecánica de los materiales obtenidos, alcanzándose aumentos de hasta 60 MPa. Se logran por otro lado disminuciones de la temperatura de cocción de hasta 200°C.

Illitic clays as a raw materials for high strength porcelains. II Illitic ceramic bodies including Puente-deume (La Coruña) Kaolin

The effect of the plastic component modification of high alumina porcelains on their physical and technological properties was studied.

In a series of papers the carried out studies on bodies in which five Spanish white burning illitic-kaolinitic clays were substituted by equivalent amounts of kaolin are going to be reported.

This paper refers to the bodies in which Puente deume kaolin (La Coruña) was used.

Quantitative X-ray analysis of crystalline phases in the fired bodies (α -alumina, mullite and silica phases) was performed. The microtexture and microstructure by optical and electron microscopy respectively were studied.

Properties such as flexural strength dilatometric behavior and; electrical conductivity were tested.

It can be verified that the substitution of clays by kaolin increases the flexural strength being the maximum improvement 60 MPa. Simultaneously the firing temperature decreases in a range of 200°C.

L'argile illitique dans l'obtention de porcelaines a haute resistance mecanique II. Matieres dans la composition desquelles intervient le kaolin de Puente deume (La Corogne)

Les auteurs étudient l'effet de la modification du composant plastique des porcelaines a teneur élevée en alumine sur leurs caractéristiques et leurs propriétés techniques

Dans une série de publications successives, il est rendu compte des études réalisées sur des composés dans lesquels interviennent cinq argiles espagnoles a cuisson claire qui remplacent des quantités équivalentes de kaolin.

Le présent travail concerne les composés dans lesquels intervient le kaolin de Puente deume (La Corogne).

Dans les produits finaux, il est procédé à la détermination quantitative des phases cristallines: α -alumine, mullite et phases à silice. Leur microtexture et leur microstructure sont respectivement étudiées à l'aide des microscopies optique et électronique.

Les auteurs évaluent la résistance mécanique, le comportement dilatométrique et la conductivité des porcelaines obtenues.

Ils constatent que l'essai de remplacement du kaolin par l'argile améliore la résistance mécanique des matières obtenues, l'augmentation pouvant aller jusqu'à 60 MPa. Par ailleurs, on parvient à diminuer la température de cuisson d'un maximum de 200°C.

Illitischer Ton bei der Herstellung mechanisch hochfesten Porzellans. II. Werkstoffe, in denen Kaolin aus Puente deume (La Coruña) enthalten ist

Es wird untersucht, wie die Änderung der plastischen Komponente von Porzellanen mit hohem Tonerdegehalt sich auf die technologischen Eigenschaften und Merkmale auswirkt.

In einer Folge von Arbeiten wird über die an Mischungen durchgeführten Untersuchungen berichtet, in denen 5 klarbrennende spanische Tone enthalten sind, die äquivalente Kaolinmengen ersetzen.

Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf Kompositionen, die Kaolin aus Puente deume (Provinz La Coruña) enthalten.

An den Fertigerzeugnissen erfolgt die quantitative Bestimmung der kristallinen Phasen: α -Aluminiumoxid, Mullit und Kieselsäureanhydrid. Mittels Licht- und Elektronenmikroskopie werden ihre Mikrostruktur und -struktur untersucht.

Die mechanische Festigkeit, das Dehnungsverhalten und die elektrische Leitfähigkeit der resultierenden Porzellane werden erörtert.

Es ergibt sich, dass die versuchsweise vorgenommene Substitution des Kaolins durch Ton die mechanische Festigkeit des erhaltenen Materials um bis zu 60 MPa erhöht. Andererseits kann mit Brenntemperaturen gearbeitet werden, die bis zu 200°C unter den üblichen liegen.

(1) Original recibido el 7 de diciembre de 1984.

1. INTRODUCCION

En una línea de trabajo en la que se pretende estudiar la influencia ejercida por las características del componente plástico de pastas de porcelana de alta alúmina, en propiedades importantes del producto acabado, como es su resistencia mecánica, se presentan los resultados obtenidos en composiciones en que intervienen tres caolines industriales de composición mineralógica similar y características físicas muy distintas y cinco arcillas ílticas de cocción clara.

Todas las materias primas han sido previamente estudiadas (1) así como las composiciones en las que interviene el caolín como único componente plástico (2).

Los resultados que aquí se presentan se refieren a pastas en que es utilizado un caolín primario, típicamente cerámico. Este material contiene un 90% de kanditas (con un índice de cristalinidad de 1,0) y pequeñas cantidades de minerales micáceos, cuarzo y gibsita, siendo su superficie específica de 11 m²/g.

Las arcillas utilizadas como sustitutivos parciales del caolín son arcillas de cocción clara, constituidas por minerales micáceos en varios grados de alteración y cantidades menores de kanditas, cuarzo, feldespatos y pirofilita.

2. MATERIALES Y METODOS

Las materias primas utilizadas en la elaboración de las pastas que aquí se estudian son las siguientes:

- a) Caolín: de Puentedeume (La Coruña), que en esta serie de trabajos se denomina Caolín I.
- b) Arcillas: son las que responden a las siguientes denominaciones:
 - Arcilla de Alhama de Aragón (Zaragoza)
 - Arcilla de Mérida (Badajoz)
 - Arcilla de San Telmo (Huelva)
 - Arcilla de Cabo Vidio (Asturias)
 - Arcilla de Codosera (Badajoz)
- c) Una alúmina calcinada comercial
- d) Un feldespato potásico comercial.

Todos estos materiales han sido descritos y estudiados anteriormente.

Con ellos se preparan seis pastas de porcelana, cuyas composiciones aparecen en la tabla 1.

La preparación de las pastas, la obtención de las probetas y el régimen de cocción de éstas son los mismos que han quedado descritos en un trabajo anterior (2).

En las probetas cocidas se ha determinado la capacidad de absorción de agua, y aquellas de cada composición en que ha alcanzado valores de 0,0 ..., se han seleccionado para su posterior estudio.

Las temperaturas de cocción utilizadas son las que aparecen en la Tabla IV.

En el producto acabado se han realizado las siguientes determinaciones:

Estudio fisicoquímico

- Análisis cuantitativo por difracción de rayos X (DRX) de las fases cristalinas formadas.
- Porosidad cerrada por microscopía óptica, con obtención de histogramas de radio equivalente de poro y cuantificación de la porosidad acumulada.
- Microtextura y microestructura por microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB).

Estudio físico y tecnológico

- Capacidad de absorción de agua.
- Densidad aparente.
- Contracción lineal.
- Comportamiento dilatométrico.
- Resistencia mecánica a la flexión.
- Conductividad eléctrica.

Los métodos utilizados son los descritos con anterioridad (2).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig. 1 aparecen los diagramas DRX obtenidos y en la tabla 2 los resultados del análisis cuantitativo, realizado por este mismo método. En la fig. 2 pueden verse algunas de las microfotografías obtenidas por microscopía de luz reflejada y muestran aspectos de la porosidad cerrada de los productos estudiados. Los datos numéri-

TABLA I

COMPOSICIONES DE LAS PORCELANAS ESTUDIADAS

Porcelana	Caolín I %	Arcilla Alhama %	Arcilla Mérida %	Arcilla San Telmo %	Arcilla Cabo Vidio %	Arcilla Codosera %	Feldespato %	Alúmina %
A	35	—	—	—	—	—	25	40
A-1	20	15	—	—	—	—	25	40
A-2	20	—	15	—	—	—	25	40
A-3	22	—	—	13	—	—	25	40
A-4	25	—	—	—	10	—	25	40
A-5	25	—	—	—	—	10	25	40

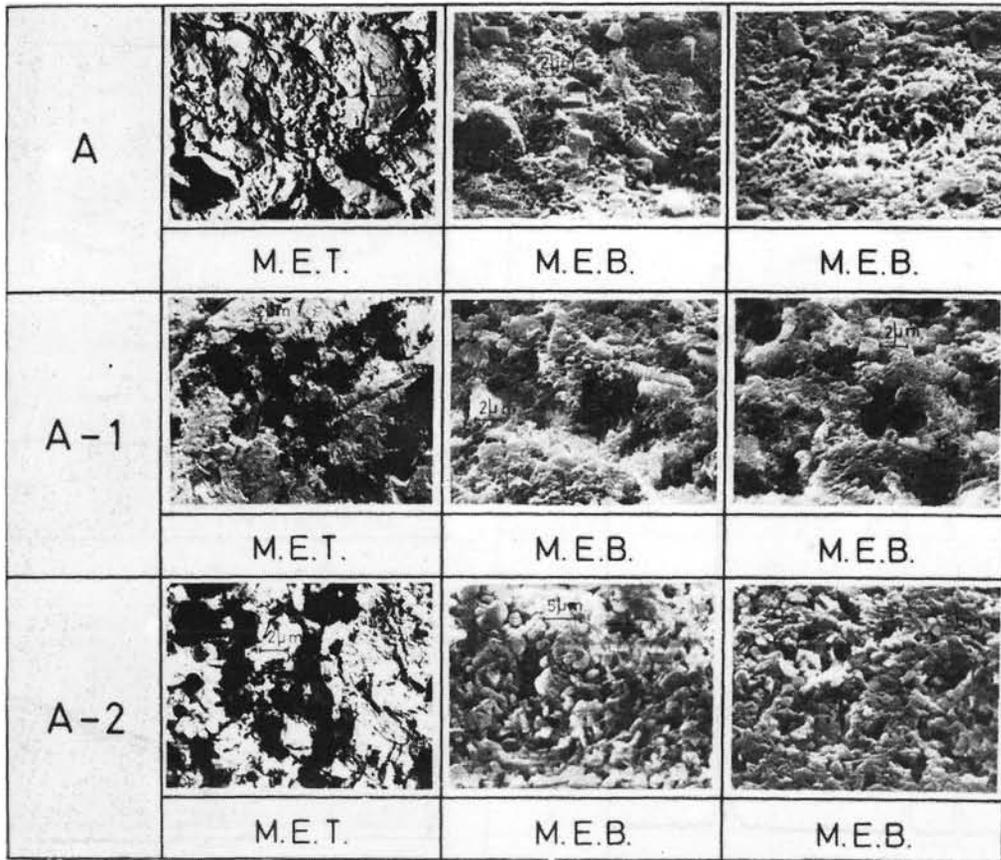


Fig. 4.—Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica en las porcelanas: A, A-1 y A-2.

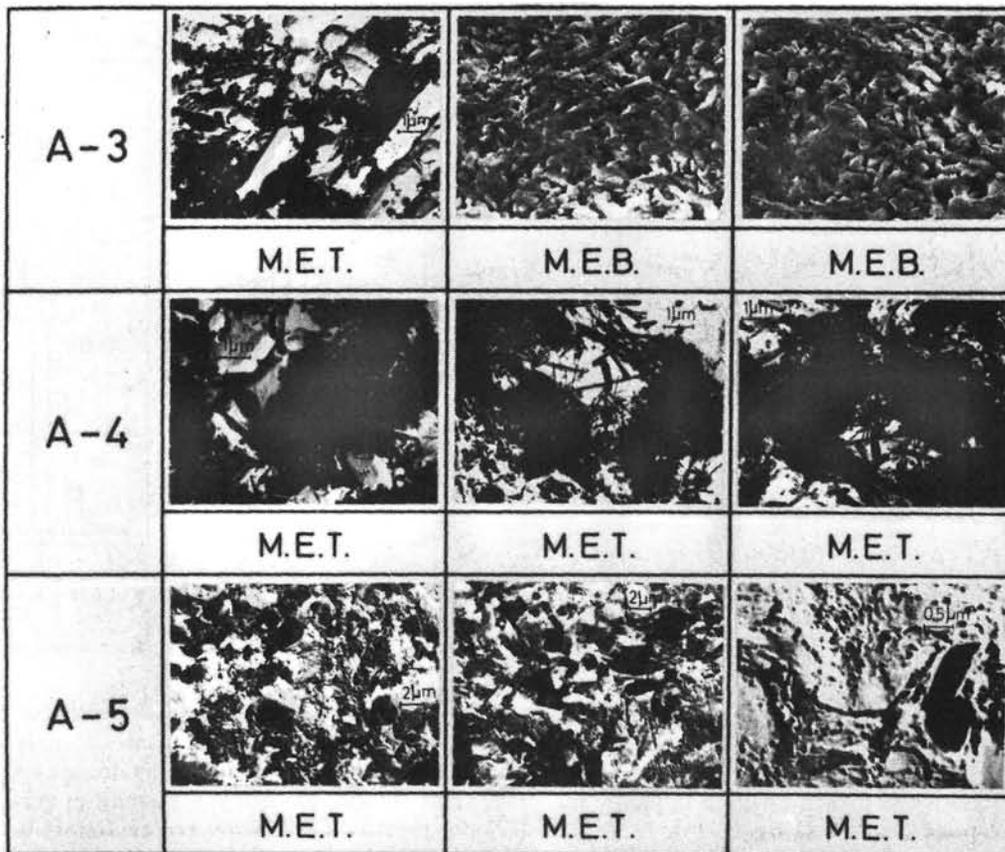


Fig. 5.—Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica en las porcelanas: A-3, A-4 y A-5.

TABLA 2

ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LAS PORCELANAS

Porcelana / Fase (%)	A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
α -Alúmina	42	42	40	40	42	42
Mullita	20	15	10	15	10	10
Cuarzo	—	—	Ind.	—	—	Ind.
Cristobalita	—	Ind.	—	Ind.	—	—
Fase vítrea	38	43	50	45	48	48

cantidades de fases de sílice. De acuerdo con el análisis cuantitativo (tabla 2), las porcelanas A-1 ... A-5 poseen menos mullita y más fase vítrea que la A, utilizada aquí como referencia. Entre aquellas en cuyas composiciones de partida interviene la arcilla, la de composición más próxima a la porcelana A es la de la A-1 (con arcilla de Alhama de Aragón).

TABLA 3

PROPIEDADES EN CRUDO DE LAS PORCELANAS

Porcelana	Contracción secado (%)	r.m. flexión (MPa)
A	4,0	1,42
A-1	4,8	1,55
A-2	4,2	1,56
A-3	4,0	1,45
A-4	4,6	1,45
A-5	4,0	1,50

Lo mismo que en las porcelanas cuyo componente plástico es sólo caolín, en las series en que intervienen las distintas arcillas ílíticas, las proporciones de α -alúmina halladas indican que la alúmina introducida en las pastas no sufre modificación en el curso de las reacciones de formación de las mismas. En el proceso de cocción sólo se producen reacciones entre los componentes arcilloso y feldespático, que constituyen la matriz de estas porcelanas. A partir de ellos se forman las nuevas fases: mullita y fase vítrea.

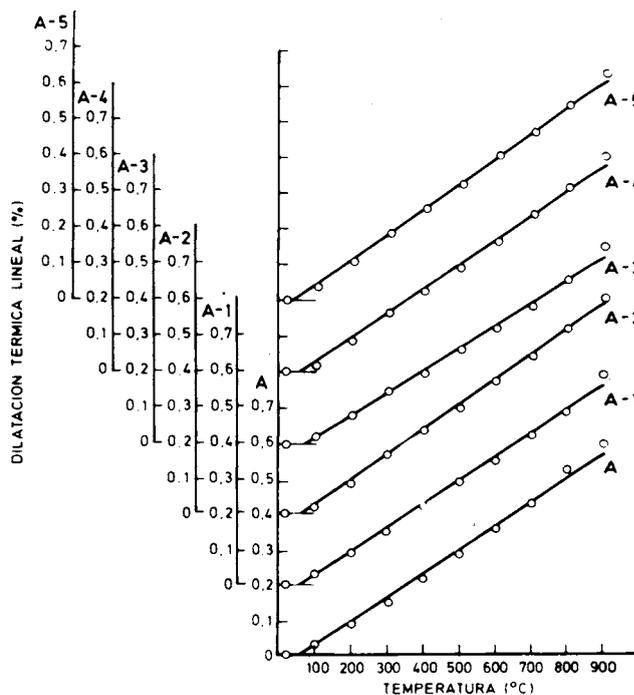


Fig. 6.—Relación % dilatación/temperatura en las porcelanas

En cuanto a los resultados obtenidos en las determinaciones tecnológicas en crudo, se observa lo siguiente: La contracción por secado es mínima en la composición A-3 cuyo valor, 4,0%, es igual al mostrado por la porcelana A. En todas las demás el valor de la contrac-

TABLA 4

PROPIEDADES EN COCIDO DE LAS PORCELANAS

Porcelana	Temperatura cocción (°C)	Contracción cocción (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad interna (vol %)	Intervalo radio poro (μ m) 95%	$\alpha_{20-600} \times 10^6$ (cm/cm/°C)	r.m. flexión (MPa)	Conductividad eléctrica $\times 10^{14}$ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
A	1.400	15,7	2,93	4,0	0,5-6,5	6,4	193	3,0
A-1	1.300	16,3	2,91	4,6	0,5-5,5	6,2	249	2,8
A-2	1.250	17,0	2,86	4,4	1,3-12,6	6,4	227	60
A-3	1.250	17,9	2,84	8,0	1,0-18,6	5,5	250	2,5
A-4	1.250	17,2	2,87	2,5	1,0-10,7	6,0	219	55
A-5	1.200	16,0	2,88	2,7	0,4-2,1	6,5	257	61

ción es ligeramente superior. Estos resultados en su conjunto, son lógicos.

Los valores de resistencia mecánica a la flexión en crudo son, como cabía esperar, siempre mayores que en el producto A. Por otra parte, no existe relación de esta propiedad con la plasticidad del componente arcilloso de las pastas, como ocurría en las que poseen sólo caolín, las A, B y C. El no apreciarse aquí esa relación puede deberse al estrecho margen de composiciones en que nos movemos. Observadas, por otro lado, las curvas granulométricas de las distintas arcillas, lo que sí se aprecia es que a granulometría más fina, concretamente a mayor proporción de fracción menor de $2 \mu\text{m}$, se hace mayor la resistencia mecánica en crudo del producto en cuya composición la arcilla interviene.

Los valores de contracción por cocción son, como podía esperarse, algo superiores en las composiciones con arcilla que en la composición A. Estos son, por otra parte, perfectamente admisibles para este tipo de materiales.

A continuación se da cuenta de los resultados obtenidos en el estudio del producto acabado.

Los valores hallados para la porosidad interna indican que el volumen ocupado por los poros es, respecto a la porcelana A, mucho mayor en la A-3, ligeramente superior en las A-1 y A-2 y claramente menor en las A-4 y A-5. El tamaño de los poros es, a juzgar por los histogramas de la fig. 3, máximo en la porcelana A-3 y mínimo en la A-5.

Los valores de densidad aparente guardan relación con las correspondientes composiciones mineralógicas: La menor proporción de fases cristalinas en las porcelanas A-1 ... A-5 respecto a la A hace que su densidad, en todos los casos, sea menor. De entre ellas corresponde la menor densidad a la A-3 que es en la que el valor de porosidad es claramente superior.

Los coeficientes medios de dilatación térmica son los que corresponden a su composición, siendo muy próximos al de la porcelana A: $6,4 \times 10^{-6}$, encontrándose los valores obtenidos dentro del margen exigido. En todos los casos la relación dilatación-temperatura es lineal, como puede verse en la fig. 6.

La resistencia mecánica a la flexión es en todos los casos muy alta, siempre por encima de la mostrada por la porcelana A (193 MPa). Los valores en que las demás la superan son los siguientes: 56 MPa la porcelana A-1, 34 la A-2, 57 la A-3, 26 la A-4 y 64 la A-5.

Según estos resultados, parece claro que la sustitución en una pasta de parte del caolín por las arcillas ílticas aquí ensayadas, conduce a porcelanas con valores claramente superiores de resistencia mecánica, materiales que, por otra parte, han sido cocidos a temperaturas entre 100 y 200°C inferiores.

Algunos autores, como Koch (3), encuentran resultados que son sólo parcialmente comparables a los nuestros. En efecto, Koch afirma que el aumento de superficie específica del componente plástico a que conduce la adición de arcillas ílticas, es el responsable del aumento de resistencia mecánica del producto cocido. Según esto, deberá ocurrir que dos arcillas de composición próxima y superficie específica bien distinta dejarán ver la relación superficie específica/resistencia mecánica. En la discusión de nuestros resultados con caolines ya expusimos la no confirmación de esa conclusión. Ahora tenemos que

repetirlo. Es cierto que, cuando a un caolín cerámico, como es el de Puentedeume (ó I), se añade cualquiera de las arcillas aquí ensayadas, la resistencia mecánica de la porcelana mejora, pero también es cierto que el aumento de esa propiedad no guarda relación con la superficie específica de la arcilla añadida, como no la guarda tampoco con su composición química (en el estrecho margen en el que nos movemos) ni con su plasticidad. Cuando se habló sólo de caolines se dijo que, más que su superficie específica parecían influir las características geométricas de sus cristales, especialmente su tamaño. Estas características son mucho más difíciles de medir con un cierto grado de garantía en arcillas por su propia naturaleza. Ello es la causa de que no nos refiramos al citado tamaño de cristal individual más que como una apreciación hecha en el estudio directo, en el microscopio electrónico, de las distintas arcillas.

Lo mismo que ocurría con la resistencia mecánica en crudo, aquí parece existir una relación entre acción positiva de la arcilla sobre resistencia mecánica en cocido y la riqueza de ésta en fracciones de diámetro equivalente pequeño.

Se comprueba que, de acuerdo con lo observado por otros autores, el aumento de resistencia mecánica no guarda relación con la variación en la proporción de mullita formada.

Tampoco se observa una relación clara entre la variación de porosidad interna y de resistencia mecánica. Esta observación está de acuerdo con las ideas de Schwiete y Zagar (4) según los cuales, cuando la porosidad interna de las porcelanas se encuentra dentro del intervalo 2-12%, no se pueden sacar conclusiones acerca de su influencia sobre la resistencia mecánica de aquélla.

Puede advertirse, en cambio, una relación entre resistencia mecánica y características de microestructura de estas porcelanas. La observación de muchos campos, realizada por microscopía electrónica de transmisión y de barrido (algunos aparecen en las microfotografías de las figuras 4 y 5) indica una mejor distribución de las fases cristalinas en la vítrea en las porcelanas A-1 ... A-5 que en la porcelana A; en aquéllas se aprecia, además, una mayor preferencia de los cristales de mullita para situarse en torno a cristales de alúmina. Las microestructuras, en su conjunto, aparecen como más compactas.

Pensamos que una menor viscosidad en la fase vítrea, por un aumento discreto de los iones alcalinos en las composiciones de partida debe favorecer una distribución de las fases cristalinas en la vítrea tal que, estorbando la propagación de las grietas, aumente la resistencia mecánica del material.

El hecho de que una arcilla íltica con granulometría fina propicie la resistencia mecánica de la porcelana más que una arcilla más gruesa, parece natural, puesto que la mayor finura es la que mejora la relación entre partículas en crudo y durante la cocción, lo que conducirá finalmente a microestructuras más apropiadas. Nos encontramos frente a un hecho similar al que ocurre cuando se incorporan a las pastas caolines «deslaminados» que conducen a aumentos importantes de resistencia mecánica en los productos finales.

En cuanto a la conductividad eléctrica es, en general, algo mayor que la mostrada por la porcelana A ($3,0 \times 10^{-14} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), pero siempre aceptablemente baja. Los resultados obtenidos se corresponden con el conte-

nido en alcalinos de los correspondientes componentes arcillosos, de modo que a menor contenido en aquellos compuestos, mayor es la conductividad del material.

La T_c se ha determinado únicamente en las porcelanas A-1 y A-5; los valores obtenidos son altos, superiores a los exigidos y siempre inferiores al de la porcelana A. Cabe esperar en las restantes porcelanas, un valor de T_c inferior de acuerdo a la proporción de óxidos alcalinos de sus respectivos componentes arcillosos.

4. CONSIDERACIONES FINALES

Entre estas porcelanas, sólo en el caso de la A-1 el avance de las relaciones iguala al que ocurre en la formación de la porcelana A. En las demás se aleja sensiblemente.

Igual que ocurre en las porcelanas con sólo caolín, en éstas, la alúmina queda inalterada; la alúmina junto a la mullita formada a partir de la matriz, constituyen las fases cristalinas casi únicas de estas porcelanas.

La resistencia mecánica a la flexión en crudo es, como cabía esperar, siempre mayor en las porcelanas A-1 ... A-5 que en la A. La variación es paralela a la proporción de fracción menor de $2 \mu\text{m}$ en las distintas arcillas.

La porosidad interna de las porcelanas A-4 y A-5 es menor que la de la porcelana de referencia, la A, mientras que la de las restantes es mayor, siendo la de la A-3 la más alta (8,3%).

En cuanto a la resistencia mecánica a la flexión en cocido, el aumento logrado es siempre apreciable y, en algunos casos, importante. Nuestros resultados en este punto no coinciden totalmente con los obtenidos por otros autores. Así, no observamos que, como Koch dice, un aumento de superficie específica de la arcilla conduzca a un aumento de resistencia mecánica del producto final.

Por otra parte, tampoco se observa relación entre resistencia mecánica y avance de las reacciones de formación de la porcelana; tampoco aparece relación entre aquella propiedad y la porosidad interna de las piezas. Recordemos que nos movemos en márgenes estrechos de composición.

Se advierte, en cambio, relación entre resistencia mecánica de la porcelana y características microestructurales de la misma, como puede ser la distribución de los cristales de alúmina y de mullita en la fase vítrea. Se advierte, asimismo, una relación entre propiedades tecnológicas de la porcelana y características de la arcilla que entra a formar parte de la composición correspon-

diente, características tales como el tamaño de cristal individual y el tamaño de grano, expresado por su diámetro equivalente. Esto último nos lleva a opinar que no es la superficie específica de la arcilla sino, concretamente, las características a que acabamos de aludir (que solo son en parte responsables de la superficie específica del material) las que mejoran las relaciones interpartícula en las pastas, en el material crudo y durante las reacciones que dan lugar a la formación de la porcelana; al final, su acción parece traducirse en una mejor microestructura de la porcelana por distribución más apropiada de las fases que la componen. A ello, por otra parte, debe contribuir la aportación moderada de iones alcalinos por parte de las arcillas ílticas.

Si esto se confirma, aparece como importante la búsqueda en España de arcillas de cocción clara con tamaño individual de partícula pequeño (a nivel de microscopía electrónica) y/o granulometría fina.

La conductividad de las porcelanas de esta serie es muy baja. Las variaciones que se observan entre ellas se pueden explicar por el diferente contenido en óxidos alcalinos de sus respectivos componentes arcillosos.

Es difícil llegar a conclusiones definitivas partiendo de composiciones en las que intervienen materias primas naturales complejas, como es nuestro caso. Sin embargo, creemos que los resultados obtenidos en estos trabajos pueden ser orientativos, teniendo en cuenta, además, que las materias primas se han elegido cuidadosamente para eliminar, en lo posible, las variables que no interesa considerar.

BIBLIOGRAFIA

1. SANDOVAL DEL RIO, F. y GONZALEZ PEÑA, J. M.^a. La arcilla íltica en la obtención de porcelanas de alta resistencia mecánica. I. Materias primas. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 20 (1981) 2, 105.
2. SANDOVAL DEL RIO, F. y GONZALEZ PEÑA, J. M.^a. Influencia de las características físicas de caolines en las propiedades de porcelana de alta alúmina. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 23 (1984) 3, 187.
3. KOCH, H. Einfluss von Kaolinen und Tonen auf die mechanische Festigkeit von Porzellan. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 47 (1970) 9, 538.
4. SCHWIETE, H.E. y ZAGAR, L. Bericht über den Stand der Arbeiten des Instituts für Gesteinshüttenkunde der T.H. Aachen. *Tonind. Ztg.* 92 (1968) 12, 470.

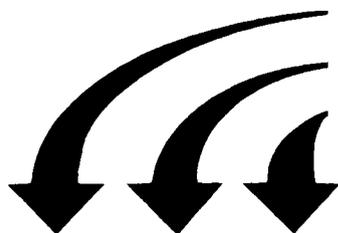
Servicio Bibliográfico: S.E.C.V.

**GALAN HUERTOS, E.
ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J.**

**“EL CAOLIN
EN ESPAÑA”**

Ed. Madrid 1974. xix+230 págs

**una ficha...
para empezar**



**pedidos: SECV
ctra. Valencia km.24,3
tf.8711800
Arganda del Rey (Madrid)**