

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

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

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

RESUMEN

Dentro de la serie de trabajos en los que se presentan los resultados obtenidos en el estudio del efecto de las características del componente plástico en las propiedades de porcelanas de alta alúmina, se da cuenta aquí de los obtenidos con las composiciones en las que interviene el caolín de Alhama de Aragón (Zaragoza). Es este un material formado por caolinita bien cristalizada aunque con tamaño de cristal particularmente pequeño, que contiene, además, cuarzo y minerales micáceos. La superficie específica de este caolín es de 22 m²/g.

La acción de la edición de arcilla en esta serie es mínima, a causa de las especiales características del caolín. Este caolín, como, con toda probabilidad otros de la Cordillera Ibérica, presenta las mejores características para este tipo de productos y no resulta el más apropiado para ser mezclado con arcilla.

En esta serie de ensayos se obtiene una máxima resistencia mecánica a la flexión de 209 Mpa, con temperatura de cocción de 1200°C.

The illitic clay as a raw material for high strength porcelain. III. Illitic clay ceramic bodies including Alhama de Aragón (Zaragoza) Kaolin.

The effect of the substitution of illitic clays by equivalent amount of kaolin on the properties of high alumina porcelain and, more specifically on its flexural strength was studied.

The compositions were prepared with Alhama de Aragón (Zaragoza) kaolin. This is a raw material with a high content of well ordered kaolinite and a specific surface area of 22 m²/g.

The partial substitution of illitic clays by kaolin does not lead to an important flexural strength increase (2 to 8MPa). This can be attributed to the crystal features of the kaolin. This and probably others of the Iberica Cordillera have the best characteristics for the porcelain manufacturing and the flexural strength does not improve when the illitic clays are partially substituted by kaolin.

A maximum flexural strength of 209 MPa was reached by decreasing of 200°C the firing temperature.

**L'argile illitique dans l'obtention de porcelaines a teneur élevée en alumine
III. Matières dans la composition desquelles intervient le kaolin d'Alhama de Aragón (Saragosse).**

Dans le cadre de la série de travaux qui présentent les résultats obtenus dans l'étude de l'effet des caractéristiques du composant plastique sur les propriétés des porcelaines à teneur élevée en alumine, il est rendu compte ici des résultats obtenus avec les composés dans lesquels intervient le kaolin d'Alhama de Aragón (province de Saragosse). Il s'agit d'une matière constituée de kaolinite bien cristallisée (bien que la taille du cristal soit particulièrement petite), qui contient en outre du quartz et des minéraux micacés. La superficie spécifique de ce kaolin est de 22 m²/g.

L'adjonction d'argile dans cette série a une action minime, à cause des caractéristiques spéciales du kaolin. Comme, selon toute probabilité, d'autres kaolins de la Cordillère ibérique, celui-ci présente les meilleures caractéristiques pour ce genre de produits et il ne s'avère pas le plus approprié à un mélange avec de l'argile.

Dans cette série d'essais, on obtient une résistance mécanique maximum à la flexion de 209 MPa, avec une température de cuisson de 1.200°C.

**Illitischer Ton bei der Herstellung von Porzellan mit hohem Aluminiumoxyd Gehalt.
III. Rohstoffe mit Kaolinanteilen aus dem Gebiet von Alhama de Aragón (Zaragoza).**

Im Rahmen einer Reihe von Arbeiten, in denen die Ergebnisse von Untersuchungen über den Einfluß der plastischen Komponente auf die Eigenschaften von Porzellanen mit hohem Al-Oxyd Gehalt vorgestellt werden, wird hier über die Resultate berichtet, die mit Gemischen aus Kaolin von Alhama de Aragón (Prov. Zaragoza) erhalten wurden. Dieses Material besteht aus gut auskristallisiertem, sehr feinkristalligem Kaolin; weitere Bestandteile sind Quarz und Glimmerminerale. Die spezifische Oberfläche dieses Kaolins beträgt 22 qm/g.

Aufgrund der besonderen Eigenschaften dieses Materials macht sich der Zusatz von Tonerde in dieser Versuchsreihe nur wenig bemerkbar. Dieses Kaolin — wie aller Wahrscheinlichkeit nach auch andere Kaoline der «Cordillera Ibérica» (span. Mittelgebirge) — ist für diese Art von Erzeugnissen besonders gut geeignet, dagegen weniger brauchbar, um es mit Tonerde zu mischen.

Bei dieser Versuchsreihe konnte eine maximale mechanische Biegefestigkeit von 209 Mpa mit Brenntemperaturen von 1.200°C erreicht werden.

1. INTRODUCCION

Se continúa aquí el estudio, comenzado con anterioridad (1), (2), (3) sobre la influencia ejercida por las

características del componente plástico de las pastas de porcelanas de alta alúmina, en las propiedades del producto acabado.

Los resultados que aquí se presentan se refieren a pastas en las que se usa un caolín sedimentario no utilizado con anterioridad. Este material contiene contiene un 90% de caolinita (con un índice de cristalinidad de

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

1,1), minerales micáceos y cuarzo, siendo su superficie específica de 22 m²/g.

Las arcillas utilizadas como sustitutivos parciales del caolín son, como se dijo en un trabajo anterior, arcillas de cocción clara, constituidas por minerales micáceos en varios grados de alteración y cantidades menores de kandas, cuarzo, feldespato y pirofilita.

2. MATERIALES Y METODOS

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

- Caolín de Alhama de Aragón (Zaragoza), que en esta serie de trabajos se denomina Caolín II.
- Las arcillas, cuya procedencia se indica a continuación:
 - Arcilla de Alhama de Aragón (Zaragoza)
 - Arcilla de Mérida (Badajoz)
 - Arcilla de San Telmo (Huelva)
 - Arcilla de Cabo Vidio (Asturias)
 - Arcilla de Codosera (Badajoz)
- Una alúmina calcinada comercial
- 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 I.

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 trabajos anteriores.

En las probetas cocidas se ha determinado la capacidad de absorción de agua, y aquellas de cada composición en que esta 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 ha realizado el estudio fisicoquímico y tecnológico utilizando las técnicas descritas con anterioridad.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig. 1 aparecen los diagramas DRX obtenidos y en la tabla II los resultados de análisis cuantitativo, realizado por esta misma técnica.

En la fig. 2 pueden verse algunas de las fotografías obtenidas por microcopia de luz reflejada en las porcelanas de la serie que ahora se estudia; en ellas se observan aspectos de su porosidad interna. Los valores de esta característica, en tanto por ciento, son los que aparecen en la tabla IV. Puede apreciarse que la diferencia de porosidad cerrada en las porcelanas B-1... B-5, respecto a la mostrada por la B es en todos los casos notable, especialmente en la muestra B-3 en la que alcanza un valor de 14,1%.

En las figs. 3 y 4 aparecen algunas de las fotografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión y de barrido. En ellas se aprecia siempre la existencia de pequeños cristales equidimensionales de mullita primaria, aciculares de mullita secundaria y abundantes cristales, relativamente grandes, de alúmina.

En cuanto a los resultados obtenidos en las determinaciones tecnológicas de los productos en crudo y en cocido, las más importantes son las que aparecen en las tablas III y IV, respectivamente.

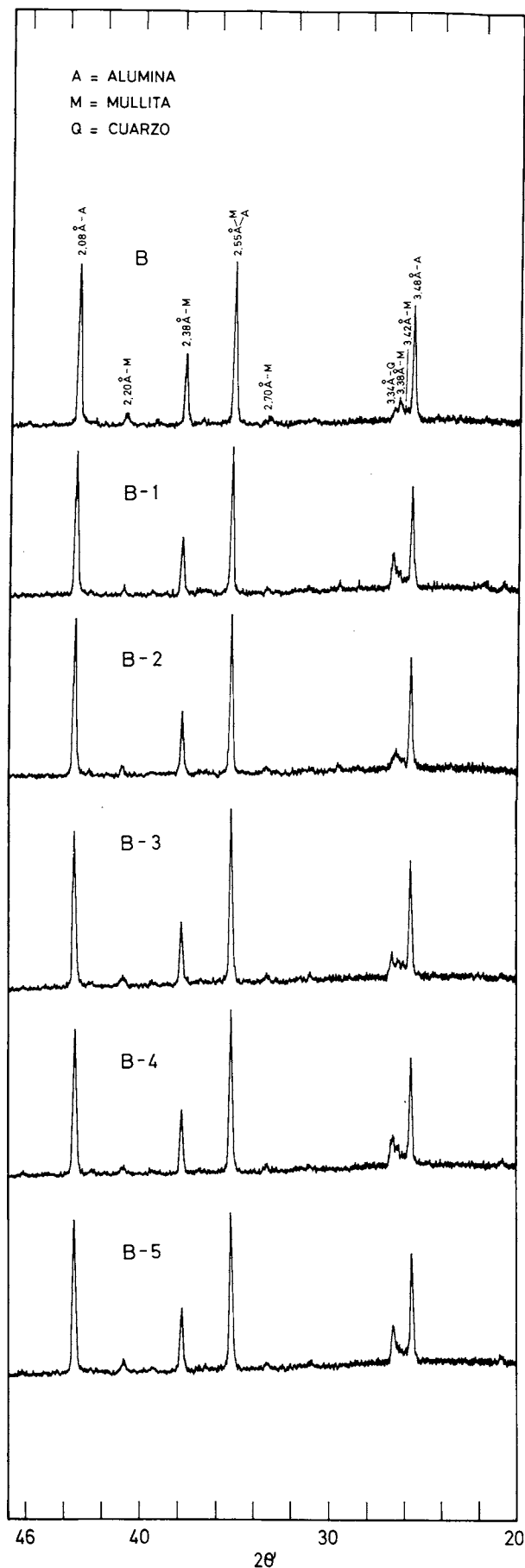


Fig. 1—Diagramas de difracción de rayos X de las porcelanas.

TABLA I:
COMPOSICIONES DE LA PORCELNA ESTUDIADAS

Porcelana	Caolín II	Arcilla Alhama	Arcilla Mérida	Arcilla San Telmo	Arcilla Cabo Vidio	Feldespatos Codosera	Alúmina	
	%	%	%	%	%	%	%	%
B	35						25	40
B-1	20	15					25	40
B-2	20		15				25	40
B-3	22			13			25	40
B-4	25				10		25	40
B-5	25					10	25	40

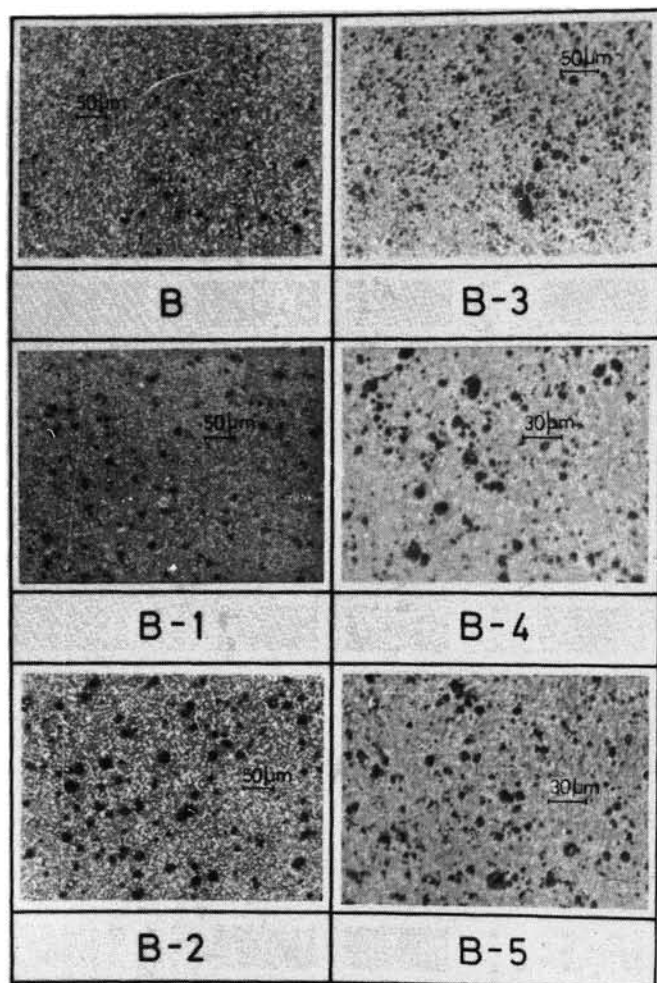


Fig. 2—Microfotografías obtenidas por microscopía de luz reflejada en las muestras.

TABLA II
ANÁLISIS CUANTITATIVO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Porcelana	B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
Fase (%)						
Alúmina	41	41	42	41	41	41
Mullita	11	7	8	7	7	7
Cuarzo	Ind	Ind	—	Ind	Ind	Ind
Fases vítreas	48	52	50	52	52	52

TABLA III
PROPIEDADES EN CRUDO DE LAS PORCELNAS

Porcelana	Contracción secado (%)	r.m. flexión (MPa)
B	5,5	1,63
B-1	5,8	1,65
B-2	5,4	1,60
B-3	5,2	1,58
B-4	4,5	1,55
B-5	5,5	1,55

Se ve que los valores de contracción por secado no son siempre mayores en las porcelanas B-1 ... B-5 que en la B, siendo, por otra parte, muy próximos al de ésta. En todo caso, se aprecia que el valor correspondiente es máximo cuando la arcilla mezclada es la de Alhama (composición B-1) y mínimo cuando la arcilla es la de Cabo Vidrio (composición B-4). Los valores de resistencia mecánica a la flexión en crudo son muy próximos también, correspondiendo el mayor valor a la porcelana B-1.

En cuanto a la contracción por cocción, su valor es muy parecido para las porcelanas B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5 y siempre algo inferior al de la porcelana B.

TABLA IV
PROPIEDADES EN COCIDO DE LAS PORCELNAS

Porcelana	Temperatura cocción (°C)	Contracción cocción (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad interna (vol %)	$\alpha_{20-600}^{10^6}$ (cm/cm/°C)	r. m. flexión (MPa)	Conductividad eléctrica $\times 10^{-13}$ (ohm ⁻¹ \times cm ⁻¹)
B	1.250	17,0	2,90	1,5	6,5	201	7,5
B-1	1.200	16,5	2,86	4,2	6,6	209	4,5
B-2	1.200	16,8	2,86	2,8	6,6	206	4,9
B-3	1.200	16,0	2,85	14,1	6,6	180	4,2
B-4	1.200	16,5	2,86	8,8	6,6	203	3,9
B-5	1.200	16,0	2,87	11,8	6,6	207	4,0

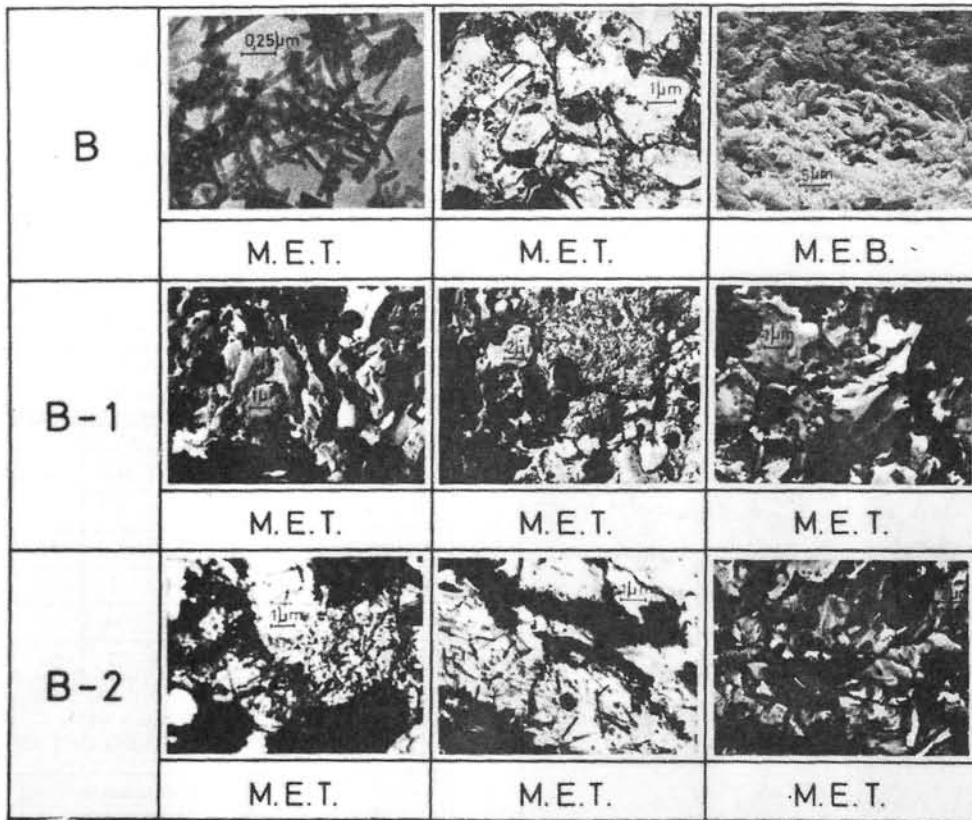


Fig. 3—Microfotografías electrónicas obtenidas en las muestras que se indican.

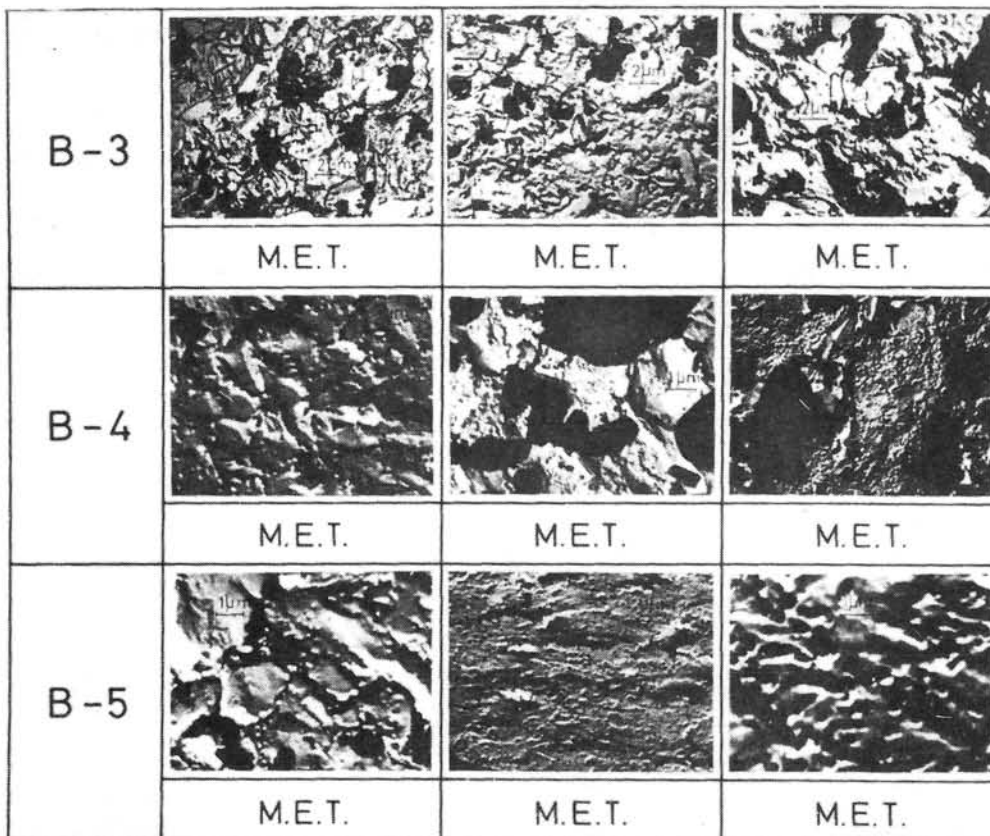


Fig. 4—Microfotografías electrónicas obtenidas en las muestras que se indican.

La densidad aparente del producto cocido es muy próxima en todas las porcelanas de la serie; igual ocurre con los coeficientes de dilatación, siendo su valor algo más bajo para las porcelanas en cuyas composiciones intervienen las arcillas ílíticas. Los coeficientes obtenidos satisfacen las exigencias requeridas a este tipo de materiales (ver pág. 6). Como en los casos anteriores, la relación % de dilatación/temperatura, es lineal (fig. 5).

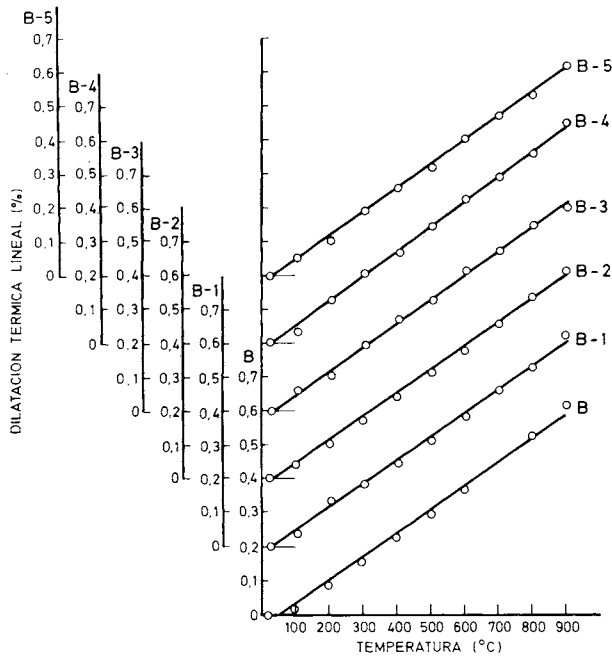


Fig. 5- Relación % dilatación / temperatura en las porcelanas que se estudian.

La resistencia mecánica a la flexión en cocido de estos materiales ha sufrido, por efecto de la edición de las arcillas, modificaciones pequeñas, siempre con valores inferiores a los 10 MPa, siendo en el caso de la porcelana B-3 (con arcilla de San Telmo), la variación de signo negativo, respecto a la B.

Creemos, por otro lado, que la no existencia de una variación clara tanto en la contracción por secado como en la resistencia mecánica a la flexión en crudo se debe a los altos valores mostrados ya por la composición con sólo caolín, la B. De todos modos, un hecho sí que puede observarse: las piezas de composición B-1 (con arcilla de Alhama de Aragón) son las que poseen mayor resistencia mecánica a la flexión en crudo. Esto puede estar relacionado con el tamaño de cristal especialmente pequeño que la arcilla posee.

El hecho de que los valores de contracción por cocción varíen muy poco en esta serie ha de deberse, como en los resultados de determinaciones en crudo, al alto valor mostrado ya por la composición de referencia.

De acuerdo con lo que se viene diciendo, la densidad aparente del producto cocido varía muy poco de porcelana a porcelana y también es máxima para la B (2,90 g/cm³) y mínima para la B-3 (2,85 g/cm³).

En esta serie de productos no se observan las claras diferencias de resistencia mecánica a la flexión vistas en la serie anterior. Esto, como ocurre con otras propiedades, debe estar relacionado con el alto valor alcanzado ya en la porcelana B (201 MPa).

De todos modos, en esta serie, la adición de arcilla, en términos generales, sigue resultando positiva pero en medida, repetimos, mucho menor. Entre las arcillas ensayadas cabe señalar como de acción más positiva, la que procede de Alhama de Aragón (componente de la porcelana B-1) seguida de la de Codosera (componente de la porcelana B-5), dando lugar a aumentos de resistencia mecánica de 9 y 7 MPa, respectivamente.

Respecto a la pretendida relación entre superficie específica de la arcilla y variación de la resistencia mecánica en la porcelana, aquí, como en las series anteriores no se encuentra la acción clara a que se refiere Koch. Es cierto que la arcilla de Alhama, con máxima superficie específica es la que interviene en la porcelana B-1, que es la que posee mayor resistencia mecánica pero también es cierto que la segunda arcilla en eficacia, según nuestros resultados, es la de Codosera (porcelana B-5), con una superficie realmente baja. Esto y los datos obtenidos en el estudio de las porcelanas con sólo caolín, las A, B y C, nos mantienen en la idea de que, si bien las características físicas del componente plástico de las pastas cerámicas, influyen en las propiedades tecnológicas de las porcelanas correspondientes, no es su superficie específica sino más concretamente el tamaño de sus cristales individuales y, en relación con ello, la proporción de las fracciones de menor diámetro equivalente. En cuanto a esto último, su influencia en esta serie es menos clara que en la anterior, pero sí es posible observar que las arcillas que contienen las máximas proporciones de fracción menor de 6 μm, son las que intervienen en las composiciones de las porcelanas B-1 y B-5, arcillas de Alhama de Aragón y de Codosera, respectivamente, porcelanas que dan los valores más altos de resistencia mecánica.

La arcilla de San Telmo, integrante de la porcelana B-3, no produce ahora el efecto beneficioso que en la porcelana A-3, pues da lugar a una resistencia mecánica muy inferior a la de la porcelana B (B 180 MPa). Creemos que la causa de ello es la alta porosidad cerrada (14,1%) del producto, por encima de la porosidad límite (12%) admitida para que la influencia de esta propiedad no se deje sentir en la resistencia mecánica del material.

La conductividad eléctrica de estas porcelanas cumple las exigencias requeridas a este tipo de materiales. La conductividad de la porcelana B es menor que la del resto, por ser el contenido en alcalinos de su componente plástico menor que el de las restantes porcelanas. Entre aquellas cuyo componente plástico contenía mezcla caolín-arcilla, la conductividad es mayor en las B-2, B-3 y B-4 cuyas arcillas iniciales son las más ricas en óxidos alcalinos.

4. CONSIDERACIONES FINALES

Según todo lo dicho, como en los casos anteriores, en las porcelanas de esta serie I, la alúmina incorporada a las composiciones de partida queda inalterada; la alúmina, junto a la mullita formada a partir de la matriz, constituyen las fases cristalinas casi únicas de estos materiales.

En general, la variación de propiedades en estas porcelanas es pequeña. Esto se explica teniendo en cuenta las características del caolín II, que en esta serie de incorpora en la composición de referencia, la B.

Al añadir las arcillas, la resistencia mecánica a la flexión en el producto cocido varía poco, siempre en canti-

dades inferiores a 9 MPa. En la porcelana B-3 la resistencia mecánica es claramente inferior a la de la B; sin embargo, aquel producto posee una porosidad interna muy alta, de 14,1%, que debe ser responsable de tan bajo valor de aquella propiedad.

En cuanto a la pretendida relación superficie específica del componente plástico/resistencia mecánica de la porcelana, aquí, como en las series anteriores, no se observa. A través de nuestros resultados, sí parece existir una influencia beneficiosa del pequeño tamaño de cristal individual y, seguramente, como consecuencia de ello, de las mayores proporciones de fracciones finas a nivel de diámetros equivalentes de las partículas.

Una consecuencia práctica del estudio de esta serie puede ser la no utilización de caolines del tipo de caolín II, como son los de la Cordillera Ibérica, para ser mezclados con arcillas ilíticas en la obtención de pasta para porcelanas de alta resistencia mecánica. El hecho de que un tipo de caolín abundante en España, al que responde éste de Alhama de Aragón, dé sin mezcla de ningún otro componente plástico, una porcelana electrotécnica con 201 MPa, con una temperatura de cocción de 1.250°C, constituye por sí solo una conclusión práctica positiva de este trabajo.

Estas porcelanas poseen un poder aislante suficiente para cubrir las exigencias requeridas a los materiales que se destinan a ser usados en alta tensión y baja frecuencia. Una vez más, los valores obtenidos para esta propiedad, se corresponden con el contenido en óxidos alcalinos de los respectivos componentes arcillosos.

BIBLIOGRAFIA

1. SANDOVAL DEL RIO, F. y GONZÁLEZ PEÑA, J. M.^a: La arcilla ilítica 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 GONZÁLEZ PEÑA, J.M.^a: Influencia de las características físicas de caolines en las propiedades de porcelana de alta alúmina. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 23 (1984) 3, 187.
3. GONZÁLEZ PEÑA, J.M.^a y SANDOVAL DEL RÍO, F.: La arcilla ilítica en la obtención de porcelanas de alta resistencia mecánica. II. Materiales en cuya composición interviene el caolín de Punteume (La Coruña). *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 25 (1986)4, 249.