

Insuficiencia de los métodos de caracterización industrial de caolines para procesos cerámicos

R. CONDE-PUMPIDO, F. GUITIAN

Grupo de Cerámica. Dpto. Edafología. Universidad de Santiago de Compostela

G. CAMPILLO, A. VARELA

Seminario de Estudios Cerámicos de Sargadelos (Lugo)

RESUMEN.—Insuficiencia de los métodos de caracterización industrial de caolines para procesos cerámicos.

El caolín es una materia prima industrial a la que se le exige cada vez mayor calidad y regularidad, lo que justifica la necesidad de profundizar en los ensayos y controles a los que ha de ser sometido. En el presente trabajo se realiza una crítica de algunos de los ensayos comúnmente utilizados para la caracterización de un caolín de uso en fabricación de porcelana.

1. INTRODUCCION

Los progresos en cualquier actividad industrial provienen, en gran medida, del mejor conocimiento científico y técnico de los procesos y materiales empleados, y, cada día más, las materias primas deben cumplir normativas y especificaciones más estrictas.

En esta línea, el caolín es una materia prima industrial a la que se le exige cada vez mayor calidad y regularidad, lo que justifica la necesidad de profundizar con continuidad en los ensayos y controles a los que ha de ser sometido para comprobar que éstos son válidos o susceptibles de mejora y se realizan en número suficiente para decidir el destino más idóneo del material en función de las especificaciones actualizadas de cada proceso industrial.

Desde el año 1974, en que Galán y Espinosa publicaron la Propuesta de Normativa de Ensayos para Caolines Cerámicos elaborada por el Grupo de Trabajo de los Caolines Españoles (1), poco se ha avanzado en esta dirección: Los productores y consumidores de caolín carecen de normativas oficiales a las que poder ajustar sus ensayos y, como se decía ya entonces, tampoco disponen de un lenguaje común que permita unificar criterios y controles.

Los requerimientos del caolín para porcelana dependen en buena medida de la función que vayan a desempeñar los productos fabricados, pero, en general, se pueden enumerar los siguientes: formación de barbotinas densas, apropiadas plasticidad y resistencia mecánica, amplio intervalo de vitrificación, y color de cocción blanco o casi blanco. La normativa propuesta citada y algunos de los controles que los productores de caolín cerámico recogen de las normativas internacionales, tratan de dar respuesta a las características citadas. Sin embargo, y como se intenta demostrar en este trabajo, los ensayos habituales se muestran insuficientes para definir el comportamiento de algunos caolines y delimitar determinados aspectos de su aptitud industrial.

Recibido el 22-12-89 y aceptado el 20-6-90.

ABSTRACT.—Defects on the industrial characterization methods of kaolin for ceramic processing.

Prompted by the increasingly high quality and regularity standards that industrial kaolin is required to meet. This article analyses the adequacy of some of the test commonly used to characterize kaolin destined for porcelain production.

La discusión que sigue está basada en la experiencia adquirida en el estudio y caracterización de una serie de caolines de Galicia (2,3,4), y en el control industrial de materias primas y del proceso de fabricación de porcelana dura, moldeada por colado y calibrado y cocida en horno túnel a 1.430°C. Los ejemplos expuestos se han elaborado seleccionando muestras en las que las propiedades resaltadas no están condicionadas por parámetros distintos de los referidos en cada caso. En las tablas I, II y III se presentan las características más importantes de los caolines utilizados para este trabajo.

2. COMPORTAMIENTO EN BARBOTINA

Para tener toda la información precisa que permita valorar el comportamiento de un caolín no basta con conocer el contenido en sólidos que se alcanza para un determinado valor de la viscosidad. Es necesario, además, saber cómo varía la viscosidad al modificar el gradiente de velocidad, lo que indicará las características pseudoplásticas o dilatantes del flujo, o el mantener la barbotina en reposo durante un tiempo, poniendo de manifiesto la posible tixotropía o los fenómenos de sedimentación diferenciada de los componentes, si los hay.

Una barbotina debe ser densa, de elevado contenido en sólidos, y, además, fluida y estable, conservando su homogeneidad a lo largo del tiempo de trabajo. En la práctica, presenta los efectos producidos por las interferencias físico-químicas de unas partículas con otras, dando lugar a modelos de flujo más o menos complejos. Si el comportamiento es newtoniano o ligeramente tixotrópico, se favorece el correcto llenado de los moldes, el drenaje del agua hacia los mismos durante la formación de la pared y un vaciado fluido al finalizar la operación. Si, entre otros fenómenos, la viscosidad aumenta mucho con el tiempo (tixotropía), o bien lo hace al cesar la agitación (dilatancia) se producen defectos diversos en las piezas coladas.

TABLA I

COMPOSICION MINERALOGICA (%) DE LOS CAOLINES ESTUDIADOS

Muestra	Caolinita	Micas	Cuarzo	Fases accesorias
MS	65	25	10	—
AG	80-85	15-20	—	—
CB	75-80	15-20	5	Haloisita
SR	85-90	5-10	—	Gibbsite (5%)
RB	85-90	5-10	—	Gibbsite (5%)
RI	95	5	—	—
TE	85-90	10	5	—
LA	90-95	5-10	—	Esmectitas (5%)
BU	70	20-25	5-10	—
MC	90	5	—	Gibbsite (5%)

TABLA II

ANALISIS QUIMICO (%) DE LOS CAOLINES ESTUDIADOS

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P.C. (1.000°C)
MS	50,0	36,0	0,60	0,10	0,11	0,29	0,06	0,55	13,5
AG	47,0	37,2	1,50	0,72	0,08	0,21	0,08	1,01	13,5
CB	46,5	35,6	1,75	0,65	0,09	0,60	0,12	1,71	12,9
SR	45,5	36,0	0,66	0,10	0,07	0,26	0,05	1,38	12,8
RB	47,0	37,0	0,70	—	0,08	0,09	0,02	0,33	14,8
RI	47,0	37,9	0,66	—	0,08	0,14	0,03	0,22	13,8
TE	48,5	36,7	0,75	—	0,15	0,25	0,02	0,72	12,8
LA	47,5	37,2	1,25	—	0,30	0,50	0,03	0,25	13,1
BU	53,0	33,4	0,70	0,10	0,05	0,25	0,10	1,00	11,5
MC	46,5	38,0	0,60	0,30	0,09	0,26	0,06	0,72	13,4

TABLA III

DISTRIBUCION GRANULOMETRICA (%) DE LOS CAOLINES ESTUDIADOS

Muestra	> 10 μm	10-2 μm	2-1 μm	1-0,5 μm	< 0,5 μm	D ₅₀
MS	3	47	20	20	10	2 μm
AG	6	28	20	19	17	1,2 μm
CB	23	58	6	5	8	5 μm
SR	9	47	21	13	10	2,4 μm
RB	20	43	12	13	12	3,2 μm
RI	8	57	15	16	4	3,3 μm
TE	7	50	22	15	6	2,6 μm
LA	19	46	15	10	10	3,5 μm
BU	5	50	8	10	27	3 μm
MC	10	39	22	17	12	1,8 μm

Como ejemplo se presentan en la tabla IV diversos caolines que poseen contenidos en sólidos superiores al 60% para viscosidades de 500 cp medidos en las condiciones establecidas en la propuesta de normativa citada. Una vez preparadas las barbotinas y defloculadas al máximo, se ha determinado la variación de la viscosidad al modificar el gradiente de velocidad para poder, de este modo, conocer las características del flujo.

Se aprecia que hay casos en los que aparece dilatancia, fenómeno que no sería detectado de otra forma, y que se traduce en la práctica en una contracción irregular de las piezas, que además, llegan a romperse por una excesiva adherencia a los moldes.

TABLA IV

TIPO DE FLUJO DE ALGUNOS CAOLINES

Muestra	% Sólidos	Viscosidad	Tipo de flujo
AG	61,5	500	Lig. pseudoplástico
SR	62,0	500	Dilatante
RB	60,0	500	Muy dilatante
RI	62,0	500	Muy dilatante
TE	63,0	500	Muy dilatante

Por otra parte, el tipo de flujo es responsable de otras irregularidades en el colado, que son de difícil visualización en

crudo, y que se manifiestan tras la cocción: falta de traslucidez en piezas de porcelana por aguas y cuerdas (*wreathing*), causadas por desmezclas durante el moldeo. Algunos de estos defectos ya son visibles al cocer las probetas de colado de barbotinas de caolín. Por ello, sólo después de la cocción se puede estimar la viabilidad del caolín para cerámica blanca. En ocasiones, estos defectos son provocados por la acción de algunos defloculantes que, como el hexametafosfato sódico, son, para ciertos caolines, los más efectivos como dispersantes, pero producen una mayor movilidad de sales, llegando incluso a producirse el autovidriado. En los casos en que se han detectado estas sales solubles durante la aplicación a la porcelana, no se habían detectado en el caolín, lo que indica que habría que perfeccionar el ensayo.

En consecuencia, el comportamiento reológico de un caolín y su influencia sobre otros parámetros de interés técnico, no puede evaluarse únicamente a partir del conocimiento del contenido en sólidos alcanzado para una determinada viscosidad.

3. PLASTICIDAD-RESISTENCIA MECANICA

Debido a la dificultad de definir con exactitud la plasticidad, ya que no es una magnitud física medible de una forma precisa, los métodos que tratan de estimarla son empíricos y no comparables, teniendo además fundamentos diversos. Existe un gran número de ellos, sin que ninguno sea universalmente aceptado. Los plasticímetros comerciales relacionan la plasticidad con la deformación, ya sea por torsión, compresión o flexión, con la presión de extrusión a través de una boquilla, etc.

La plasticidad y resistencia mecánica de un caolín están estrechamente relacionadas con el grado de empaquetamiento de sus partículas (5), y serán tanto mayores cuanto más fina sea su distribución granulométrica (3, 5, 6, 7). La relación entre estas dos propiedades permite la evaluación de la plasticidad a partir de la determinación del módulo de rotura en seco de probetas extrusionadas. Suelen relacionarse ambas con el contenido en fracción menor de $2 \mu\text{m}$, sin embargo, en ocasiones, no es suficiente con conocer el porcentaje en dicha fracción, dado que la distribución granulométrica de las partículas menores de ese tamaño puede determinar un grado de empaquetamiento y agregación decisivo para ambas propiedades.

En la tabla V se comprueba que hay caolines que, poseyendo una pequeña fracción menor de $2 \mu\text{m}$, tienen módulos de rotura más elevados que otros, en principio más finos. Además, para valores similares en dicha fracción, hay

diferencias en la resistencia mecánica y, por consiguiente, en la plasticidad.

Se observa que, a igualdad de composición mineralógica y para granulometrías similares (caolín BU frente a MC y MS), la fracción menor de $0,5 \mu\text{m}$ es muy importante para el desarrollo de una adecuada plasticidad. Además, la presencia de impurezas de elevada superficie específica (caolín LA), o el hecho de que sea la haloisita la especie predominante (caolín CB), exaltan la mencionada propiedad.

A la vista de lo expuesto, sería de gran interés que las especificaciones extendiesen el análisis granulométrico por debajo de la fracción menor de 2 micras, detallando, en todos los casos, la presencia de especies minerales, a veces minoritarias, de clara influencia sobre parámetros importantes como la plasticidad.

4. PROPIEDADES OPTICAS

Caolines que poseen elevados índices de blancura cuando se cuecen en probetas prensadas en seco, presentan problemas de coloraciones no homogéneas cuando se preparan probetas de porcelana por colado. Por otra parte, en una composición de porcelana hay una fase vítrea que disuelve gran parte de los componentes, por lo que resulta contaminada en el caso de que existan impurezas colorantes.

Se suele determinar el color en cocido del caolín, a temperaturas de 1.180, 1.280 y 1.430°C. Si se tiene en cuenta que el destino de mayor valor añadido para un caolín cerámico es la fabricación de porcelana, el dato de mayor importancia es la blancura a la temperatura de vitrificación de la misma. Además, el caolín se emplea normalmente para moldeo por colado de barbotinas, o moldeo por vía plástica, y en ambas modalidades juega un papel nada despreciable el efecto movilizador del agua durante el secado, y el de los defloculantes, que lo incrementan.

Si se observa la tabla VI, se comprueba que los problemas mencionados se detectan en algunas pastas de porcelana preparadas con caolines que cuecen blanco en probetas prensadas en seco. Los defectos se derivan, no del contenido total de hierro, similar en todos los casos, sino de la parte del mismo presente en la red de la caolinita, o de la presencia de titanio, movilizados y disueltos ante una mayor cantidad de vidrio.

De lo dicho se deduce que la determinación de la blancura en cocido sobre probetas de caolín secas y prensadas no siempre permite prever los defectos ópticos de un caolín que va a ser comercializado para uso en barbotinas y composiciones de porcelana blanca.

TABLA V

RESISTENCIA MECANICA, DISTRIBUCION GRANULOMETRICA Y COMPONENTES MINERALOGICOS ARCILLOSOS

Muestra	% < 2 μ	% < 0,5 μ	Mayoritaria	Impur. < 5%	Mod. rotura
MS	50	10	Caolinita	—	11,0 kg/cm ²
MC	51	12	Caolinita	—	7,0 kg/cm ²
LA	35	10	Caolinita	Esmectitas	18,0 kg/cm ²
CB	19	8	Haloisita	—	13,5 kg/cm ²
BU*	45	27	Caolinita	—	15,0 kg/cm ²

* Caolín comercial.

TABLA VI

BLANCURA EN COCIDO DE CAOLINES Y DEFECTOS EN LAS PORCELANAS CORRESPONDIENTES

Características caolín	RB	TE	MC	BU*
Blancura cocido (1.450°C)	91	88	87	83
% Fe ₂ O ₃ total	0,66	0,75	0,61	0,67
% Fe ₂ O ₃ en red de caolinita	0,19	0,25	0,02	0,10
% TiO ₂	—	—	0,31	—
Defecto en porcelana	Baja translucidez	Baja blancura y translucidez	Baja blancura y translucidez	No tiene

* Caolín comercial.

5. REFRACTARIEDAD Y DEFORMACION PIROPLASTICA

El comportamiento del caolín durante el proceso de cocción puede ser evaluado a partir de diferentes ensayos, de los cuales el más sencillo y de uso general es la determinación de la porosidad abierta como una medida del desarrollo de fases vítreas, con la consiguiente reducción del número y tamaño de poros. Este parámetro está claramente relacionado con la cantidad de fundente presente en la composición del caolín, y con el grado de finura de las partículas sobre las que actúa el vidrio (cuanto más fina es la granulometría, menor porosidad permanece después de la vitrificación).

No obstante, cuando se evalúa la vitrificación en la fabricación de porcelana dura, resulta indispensable la cuantificación de la deformación piropilástica, debida al reblandecimiento de la pieza durante la cocción (6). Esta característica, relacionada con el desarrollo y viscosidad de la fase vítrea y la granulometría del material, define en cierto modo el intervalo de temperaturas de utilización del caolín, y la viabilidad de su uso en determinadas formas y composiciones cerámicas.

En la tabla VII se observa cómo no siempre una buena vitrificación, definida por una correcta absorción de agua (5-15%), lleva asociada una deformación piropilástica idónea (*caída pirométrica entre 20-30%*). En cuanto a las dos primeras muestras (TE y RB), su granulometría gruesa genera una baja cohesión durante la vitrificación, que favorece la deformación.

El caolín MC, que contiene gibbsita (5%) y cuarzo microestructural en su composición mineralógica, presenta un comportamiento más complejo. Si atendemos a la composición reaccionante durante el proceso de cocción de este caolín (tabla VIII) (9), podemos deducir, a partir del diagrama de equilibrio corregido según Tamás (10), las fases esperadas

a la temperatura de trabajo (tabla IX), comprobándose que no cabe esperar una deformación tan elevada como la que presenta si se compara con la composición reaccionante y las fases obtenidas en la cocción de un caolín comercial.

Con una microestructura muy irregular y una mullita poco desarrollada (en el límite de resolución del SEM), la elevada caída pirométrica sólo podía intentar explicarse a partir de la conjunción de una serie de factores relacionados con la granulometría, la naturaleza del cuarzo presente, y las características del vidrio formado.

Este tipo de comportamientos, decisivos en un caolín para uso en porcelana dura, no podrían preverse únicamente a partir de la determinación de un parámetro como la porosidad.

6. CONCLUSIONES

La experiencia de los autores dentro del campo de los caolines industriales y, en especial, su aplicación a los procesos de fabricación de porcelana dura, les inclina a concluir que gran parte de los ensayos de aplicación común entre productores y consumidores, si bien totalmente necesarios, son insuficientes para definir el comportamiento de esta materia prima:

- El comportamiento reológico de un caolín no puede ser estimado exclusivamente a partir de la determinación del contenido en sólidos alcanzado para una viscosidad dada. Es indispensable la determinación del comportamiento de flujo y la influencia de la reología sobre otros parámetros de interés.
- La valoración de algunas propiedades a partir del análisis mineralógico y el análisis granulométrico exige una rigurosidad y detalle superiores a los establecidos.

TABLA VII

REFRACTARIEDAD: ABSORCION DE AGUA/CAIDA PIROMETRICA

Muestra	K ₂ O+Na ₂ O	Al ₂ O ₃	% < 2 μm	% Abs. agua	% Caída pirom.
RB	0,46	35,0	11,5	24,5	50
TE	1,30	34,5	21,5	8,2	66
MC	0,78	38,0	50,0	4,5	63
BU*	1,10	33,4	50,0	7,0	26

* Caolín comercial.

TABLA VIII
COMPOSICION QUIMICA Y MINERALOGICA EN CAOLINES COCIDOS (1.450°C)

ANALISIS QUIMICO (%)									
Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.C. (1.000°C)
MC	46,5	38,0	0,60	0,32	0,09	0,26	0,72	0,06	13,4
BU	53,0	33,4	0,70	0,10	0,05	0,21	1,00	0,10	11,5

FASES DETERMINADAS POR DRX (%)					
Muestra	Mullita	Cuarzo	Corindón	Cristobalita	Vidrio
MC	45	—	2	8	45
BU	37	10	—	—	53

COMPOSICION REACCIONANTE CORREGIDA EN EL SISTEMA SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /K ₂ O			
Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O
MC	52%	47%	1,5%
BU	56%	43%	1,8%

TABLA IX

FASES SEGUN DIAGRAMA DE EQUILIBRIO
PARA EL SISTEMA REACCIONANTE

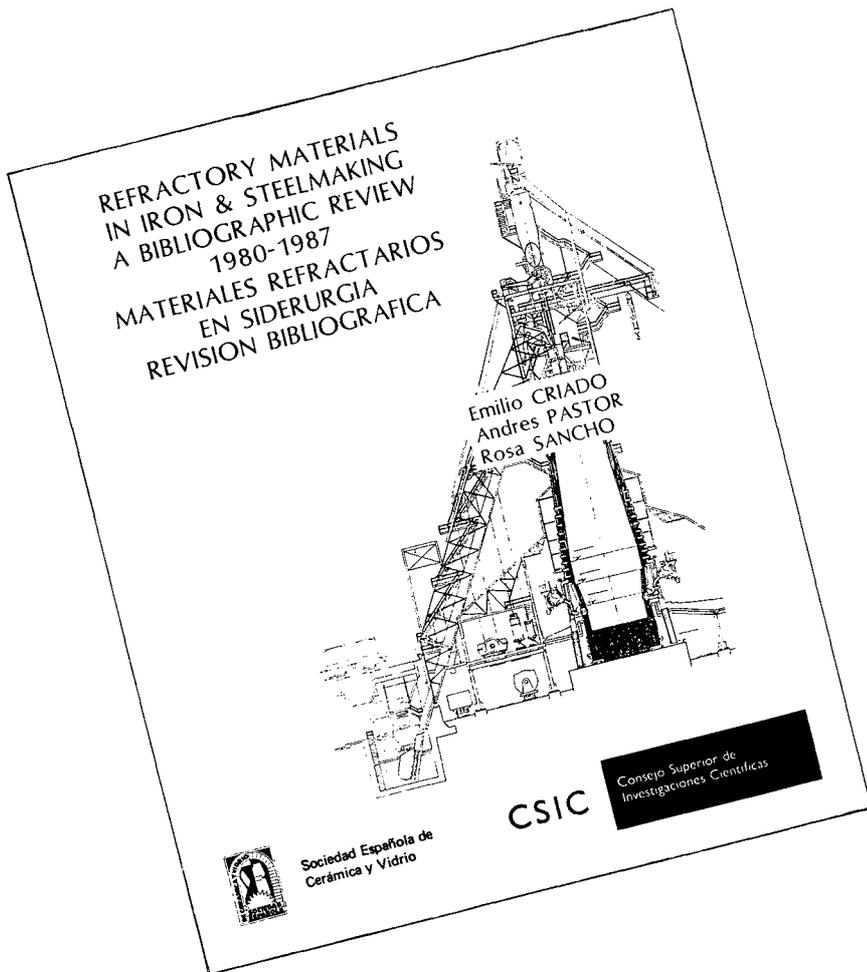
Muestra	Mullita	Fase vítrea
MC	60%	40%
BU	53%	47%

- La blancura de un caolín de uso en porcelana no siempre puede ser estimada a partir de una determinación realizada sobre una probeta prensada en seco.
- La porosidad abierta, que permite cuantificar la vitrificación de un caolín, no basta para explicar su comportamiento durante la cocción.

La coincidencia general entre productores y consumidores de caolín, sobre la urgente necesidad de una normativa de ensayos y controles definida para los diferentes usos industriales de esta materia prima, obliga a una seria discusión de los criterios actualmente en uso.

7. BIBLIOGRAFIA

- GALÁN, E. y ESPINOSA, J.: Normativa de ensayos para caolines cerámicos, propuesta por el Grupo de Trabajo de los Caolines Españoles (G.T.C.E.). En *Los caolines en España: Características, identificación y ensayos cerámicos* (cap. 6). Eds. Soc. Esp. Cerám. Vidr., Madrid, 1974.
- CAMPILLO, G., CONDE-PUMPIDO, R., FERRÓN, J. J., GUITIÁN, F., VARELA, A. y BALTAR, C. R.: Estudio de la aplicación industrial de caolines de Galicia. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 26 (1987), 2, 109-116.
- CAMPILLO, G.: Estudio de silicatos laminares (caolines) gallegos de aplicación industrial. *Tesis Doctoral*, Univ. Santiago de Compostela, 1986.
- CONDE-PUMPIDO, R., FERRÓN, J. J. y CAMPILLO, G.: Influence of granulometric factors on the rheology of kaolins of Galicia. *Applied Clay Science*, 3 (1988), 177-185.
- GRIMSHAW, R. W.: *The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials*. Ed. J. Wiley and Sons, N. Y. (1980).
- BAIN, J. A.: A plasticity chart as an aid to the identification and assesment of industrial clays. *Clay Minerals*, 9 (1971), 1-17.
- GRIMM, R. E.: *Applied Clay Mineralogy*. Ed. McGraw-Hill Book Co. N.Y. (1962).
- ENGLISH CHINA CLAYS: Especificaciones de arcillas y caolines para la industria cerámica y papelera. Edit. E.C.C., St. Austell, Cornwall.
- DE AZA, S., ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J., CRIADO, E. y DEL RÍO, M. A.: Aplicación de los diagramas de fases ternarios a los productos de cerámica blanca. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 12 (1973), 1.
- TAMAS, F.: The equilibrium index: Its principle and applications. *Science of ceramics*, 3. Edit. Academic Press for the British Ceramic Society, London, 1967, 165-178.



Revisión de la Documentación Científica y Técnica publicada entre 1980 y 1987 en relación con las características y rendimiento de los Materiales Refractarios empleados en la Industria Siderúrgica.

La Información ha sido recuperada de las Bases de Datos Internacionales siguientes:

- CERAB (Ceramics Abstracts). AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 1980.
- CHEMABS (Chemical Abstracts). AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1967.
- COMPENDEX (Engineering Index). ENGINEERING INFORMATION INC., 1969.
- METADEX (Metal Abstracts). AMERICAN SOCIETY FOR METALS/METALS SOCIETY OF U.K. 1969.
- NTIS (NATIONAL TECHNICAL INFORMATION SERVICE), 1962.
- PASCAL (Bulletin Signaletique). CENTRE DE DOCUMENTATION CIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DU C.N.R.S., 1973.

INFORMACION RECUPERADA

		%
• ARTICULOS DE REVISTA	1.471	59
• CONGRESOS, COLOQUIOS	161	6,5
• PATENTES	821	33
• INFORMES TECNICOS, LIBROS, TESIS	36	1,5
Total	2.489	

SOLICITUD DE EJEMPLARES:

- Adjunto cheque por valor de 6.000 pesetas o 60 dólares a favor de:
Sociedad Española de Cerámica y Vidrio
Ctra. N-III, Km 24,300. ARGANDA DEL REY. 28500 MADRID (ESPAÑA).
- Orden de Transferencia Bancaria a la cuenta corriente 3.364, Banco de Bilbao, Agencia E-5.
C/ Serrano, 32. 28001 MADRID (ESPAÑA).

NOMBRE

EMPRESA

DIRECCION PAIS