

A. Escardino Benlloch (*)
J. E. Enrique Navarro (**)
E. Ramos Márquez (***)

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE ALGUNAS DE LAS ARCILLAS MAS UTILIZADAS POR LA INDUSTRIA AZULEJERA EN LA PROVINCIA DE CASTELLON

RESUMEN

Se han estudiado las curvas dilatométricas de algunas de las arcillas más corrientemente usadas en las mezclas que se emplean como materia prima en la industria azulejera de Castellón, y se han tratado de interpretar, con ayuda del análisis químico y racional, algunas de las peculiaridades que presentaban. Asimismo se han determinado los respectivos coeficientes de dilatación lineales medios correspondientes al intervalo de temperatura de 300 a 500° C.

-
- (*) Catedrático y Director del Instituto de Química Técnica (Tecnología Cerámica) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia.
(**) Dr. en Ciencias Químicas. Jefe de la Sección de Tecnología Cerámica del mencionado Instituto.
(***) Licenciada en Químicas.

INTRODUCCION

La materia prima utilizada, en la fabricación del bizcocho para azulejos de mayolica de pasta roja, por las fábricas situadas en la provincia de Castellón, consiste normalmente en una mezcla de dos (y en algunos casos tres) arcillas diferentes. Ello se debe a que en ninguno de los yacimientos que se explotan, o son conocidos hasta el momento, en la provincia o zonas limítrofes, se encuentra una arcilla que reúna las características adecuadas para proporcionar la porosidad y calidad deseadas en el producto acabado.

La porosidad del bizcocho debe oscilar entre 14-19%. Para obtener una porosidad comprendida dentro de dicho intervalo, es preciso partir de una arcilla cuyo contenido en carbonatos (calcita y/o dolomita) oscile entre un 15 y un 19% (en peso).

Actualmente, el criterio que se sigue en la industria azulejera, para formular la mezcla de arcillas (de diferentes características y propiedades) a utilizar como materia prima, consiste en aplicar la ley de mezclas, si se conoce el contenido en carbonatos de cada una de aquéllas, con el fin de que el porcentaje final de éstos se halle dentro del intervalo recomendado. De esta forma se consigue obtener la porosidad deseada.

Ahora bien, la utilización de este único criterio para preparar la mezcla de arcillas a emplear como punto de partida, no prevee la influencia que la naturaleza de las mismas y la proporción en que se combinan, puede tener sobre el comportamiento térmico del conjunto. En consecuencia, cuando en la industria azulejera se sustituye una de las dos (o tres) arcillas, que habitualmente se mezclan, por otra de análogo contenido en carbonatos, suelen presentarse algunas anomalías no deseables, tales como fragilidad en las

piezas, roturas, deformaciones, etc. Ello se debe a que la curva de temperatura del horno túnel, en el que se cuece el bizcocho, está ajustada al comportamiento térmico de la mezcla que normalmente se emplea, y, al cambiar una de las arcillas, puede resultar sustancialmente modificado el comportamiento térmico de la nueva mezcla.

Uno de los factores más directamente ligados al comportamiento térmico de una arcilla es su curva dilatométrica. Su conocimiento suministra una valiosísima información. Por tanto en este trabajo se estudiará el comportamiento, en el dilatómetro, de algunas de las arcillas que, con mayor frecuencia, son usadas para confeccionar las mezclas que utilizan como materia prima los industriales azulejeros de Castellón para la fabricación del bizcocho de cocción roja.

LA TECNICA DE LA DILATOMETRIA Y EL COMPORTAMIENTO DE LAS ARCILLAS

Generalidades

La dilatación térmica es un fenómeno general en todos los cuerpos sólidos. Un aumento en el contenido energético de cualquier material trae como consecuencia el que se produzcan vibraciones atómicas de mayor amplitud, fenómeno que se traduce en un aumento de volumen más o menos considerable según la estructura reticular del cuerpo en cuestión.

Ahora bien, al aumentar la temperatura (y por tanto la entalpía) de las arcillas, se observan incrementos no lineales de sus dimensiones, y finalmente aparece una contracción. Estas contracciones se deben a que, durante el calentamiento de esos materiales se presentan fenómenos tales como: cambios de estructura, desprendimiento de gases, etc.¹.

El estudio de las curvas de dilatación-contracción de una arcilla o de un caolín, puede proporcionar datos muy importantes sobre la composición mineralógica de los mismos. Aun cuando estas curvas pueden interpretarse en muchos casos con facilidad, en otros, se requiere un estudio cuidadoso de las mismas, apoyándose en técnicas auxiliares, para no llegar a resultados erróneos.

1. SÁNCHEZ CONDE, C., *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 7(3), 293-318, (1968).

Por otra parte, los puntos de inflexión y las temperaturas de máxima contracción y dilatación de las curvas mencionadas, indican los intervalos de temperatura que, en horno cerámico, son críticos para la obtención del producto acabado.

En consecuencia, la técnica de la dilatometría es de gran utilidad tanto para el control de las materias primas, como para prever el comportamiento de las pastas cerámicas durante la cocción. Ahora bien, debe tenerse en cuenta que la curva de calentamiento en el horno del dilatómetro difiere de la correspondiente en los hornos industriales, por lo que aquella debe ser objeto de cuidadoso estudio².

La curva dilatométrica de una arcilla (o mezcla de ellas), como se ha indicado anteriormente, proporciona una valiosa información respecto a su posible comportamiento térmico. En efecto, los cambios de longitud de la probeta, que se reflejan en dicha curva, al variar la temperatura, son el resultado de reacciones que pueden desarrollarse en cualquiera de los minerales presentes y/o entre ellos mismos. Estas reacciones pueden ser de varios tipos³, y normalmente tienen lugar en el orden que se indica a continuación:

- a) Descomposición.
- b) Cambios alotrópicos.
- c) Cristalización.
- d) Formación de una fase líquida.
- e) Desprendimiento de gases.

a) Descomposición.

Consiste en una pérdida de agua a temperaturas relativamente bajas. Los minerales arcillosos durante la descomposición no cambian significativamente de tamaño manteniendo normalmente una dilatación regular y uniforme.

b) Cambios alotrópicos.

Aunque los cambios alotrópicos de las arcillas son en teoría reversibles, junto a ellos tienen lugar modificaciones en la estructura de aquellas, que originan cambios irreversibles. El cuarzo es el mi-

2. SÁNCHEZ CONDE, C.; GARCÍA VICENTE, J., *Rev. Cienc. Aplic.*, 100, 393-411, (1964).

3. GRIMSHAW, R. W., *The Chemistry and Physics of Clays and other ceramical materials*, Ernest Benn Limited, London, (1971).

neral en el que mejor puede apreciarse una reacción de este tipo, presentando un cambio de inversión muy brusco a 573° C.

Cuando en la curva dilatométrica aparece una pendiente (coeficiente de dilatación) mucho mayor en este intervalo, suele deberse a la presencia de cuarzo.

c) *Cristalización.*

Siguiendo la degradación de los principales minerales de arcilla, el producto de deshidroxilación inestable conserva gran parte de su forma original. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta, la forma inestable empieza a recrystalizar presentándose una contracción en la mayor parte de los casos.

d) *Formación de una fase líquida.*

La fase líquida se suele formar como consecuencia de la combinación de elementos fundentes tales como sodio, potasio, calcio, magnesio y hierro (II) con alúmina y sílice del material arcilloso para formar eutécticos o compuestos de bajo punto de fusión.

e) *Liberación de gases a alta temperatura.*

Cuando se forma una cantidad apreciable de líquido en un material cerámico, durante la cocción, puede aparecer una liberación de gas a alta temperatura.

Coefficiente de dilatación

La característica dilatométrica de un material arcilloso se suele expresar en términos del coeficiente de dilatación.

El coeficiente absoluto, o coeficiente verdadero a una temperatura determinada, es la pendiente de la curva de dilatación a esta temperatura, y el coeficiente medio entre dos temperaturas dadas, t_1 y t_2 , se define como la variación unitaria de longitud entre las dos temperaturas consideradas. Este coeficiente de dilatación medio permite disponer de un número que sirve para caracterizar la dilatación del cuerpo estudiado. En este trabajo los coeficientes de dilatación se medirán entre 300 y 500° C, ya que como se recomienda en la bibliografía⁴, el coeficiente de dilatación medio para la arcilla se determina en el tramo lineal de la curva dilatométrica, y, dentro de éste, en el rango de temperaturas más elevado posible, con objeto

4. Peco, G., *La Cerámica*, 9, (1956).

de eliminar la falta de precisión de los aparatos en la zona de temperaturas bajas.

En la práctica se suele utilizar tanto el coeficiente de dilatación lineal α como el coeficiente de dilatación cúbica γ , la relación aproximada entre uno y otro es de la forma:

$$\gamma = 3\alpha$$

En efecto, si "a" representa una dimensión lineal de una muestra para una temperatura dada y esta dimensión pasa a ser "a + ϵ " para otra temperatura superior, el coeficiente de dilatación lineal entre ambas temperaturas será $\alpha = \epsilon/a$. Por otra parte, el volumen de la muestra puede ser expresado por $V = K a^3$ para la primera temperatura, siendo K una constante. Después de la dilatación, el volumen valdrá $V' = K (a + \epsilon)^3$. La dilatación volumétrica será por tanto:

$$\frac{V' - V}{V} = \frac{(a + \epsilon)^3 - a^3}{a^3} = \frac{a^3 + \epsilon^3 + 3a^2\epsilon + 3a\epsilon^2 - a^3}{a^3}$$

como ϵ es muy pequeño frente a "a", ϵ^2 y ϵ^3 son infinitésimos de segundo y tercer orden, por lo que, se puede escribir con suficiente aproximación⁵:

$$\gamma = \frac{3a^2\epsilon}{a^3} = 3 \frac{\epsilon}{a} = 3\alpha$$

El coeficiente de dilatación lineal se expresa generalmente por un número multiplicado por 10^{-7} y sus unidades son $(^{\circ}\text{C})^{-1}$.

De acuerdo con lo que antecede, el coeficiente de dilatación lineal de una arcilla, o mezcla de ellas, tiene diferente valor según el intervalo de temperatura que se considere, no siendo correcto dar un valor medio de dicho coeficiente para todo el intervalo de temperatura que normalmente abarca la curva dilatométrica. Con objeto de disponer de un criterio comparativo, aunque no sea completamente representativo, acerca del comportamiento térmico de las arcillas se suele definir un coeficiente de dilatación lineal para el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 500° C, según se ha indicado anteriormente.

5. MUNNIER, P., *Technologie des Faiences*, Gauthier-Villars, Paris, (1957).

TECNICA EXPERIMENTAL

Aparato

Se ha utilizado un dilatómetro absoluto modelo L75/3 de la firma Linseis de Alemania (Figura 1).

Los dilatómetros absolutos miden directamente la dilatación o contracción de la muestra, en estos aparatos la temperatura se registra independientemente.

El aparato utilizado consta de dos sistemas de operación independientes, uno de ellos es el de la medida de la dilatación-contracción y de la temperatura de la muestra y el otro es el del control de temperatura del horno calefactor (Figuras 2 y 3).

En la figura 1 se observan las siguientes partes en la unidad de dilatación:

1. Transmisor inductivo.
2. Equipo de vacío.
3. Zona refrigerada.
4. Brazo guía.
5. Tornillo ajustador del pistón.
6. Tornillo del cero.
7. Tornillos de bloqueo.
8. Cojinete liso.
9. Boquilla.
10. Tubo de circulación de gas.
11. Pistón.
12. Tubo portamuestra.
13. Muestra.
14. Termopar.
15. Tubo protector.
16. Orificio destinado a la succión de gases en el tubo protector.

Una vez preparada la probeta con un molde hueco de 35 mm. de longitud y 6 mm. de espesor, se efectúan los ajustes correspondientes para obtener las respuestas adecuadas, según el programa de trabajo seleccionado, y se pone en funcionamiento el aparato.

El amplificador (figura 2) recibe la señal de la dilatación o contracción de la muestra por medio del pistón, que la envía al registrador, reflejándose en el gráfico en forma de una línea continua.

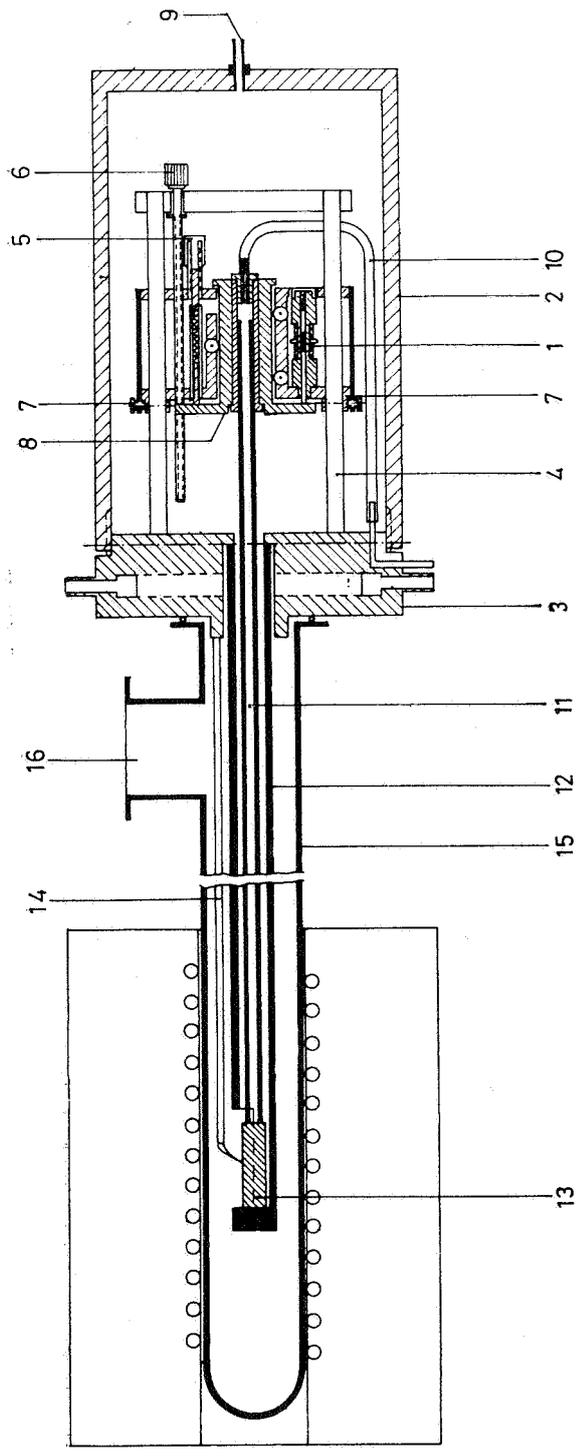


FIG. 1 ESQUEMA DEL EQUIPO DE MEDIDA DE UN DILATOMETRO ABSOLUTO

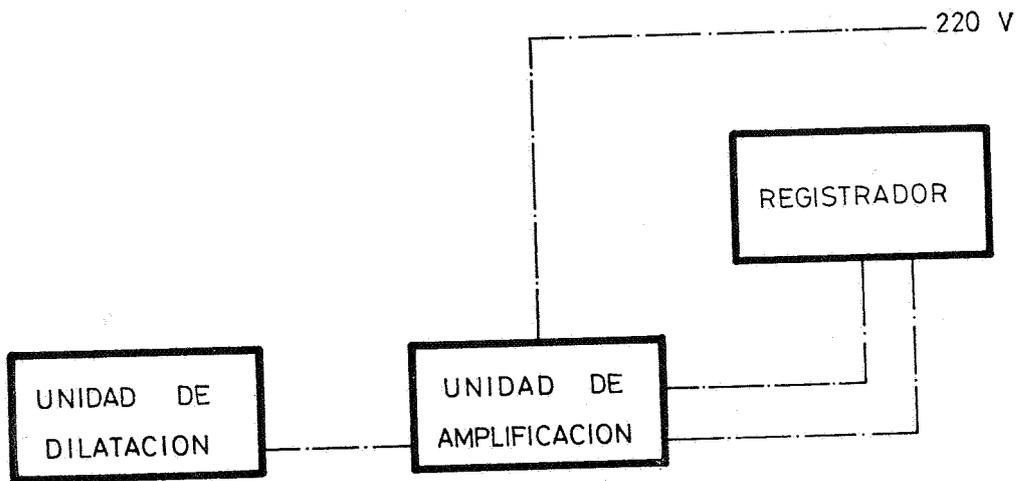


FIG. 2. SISTEMA DE MEDIDA DE LA DILATACION-CONTRACCION

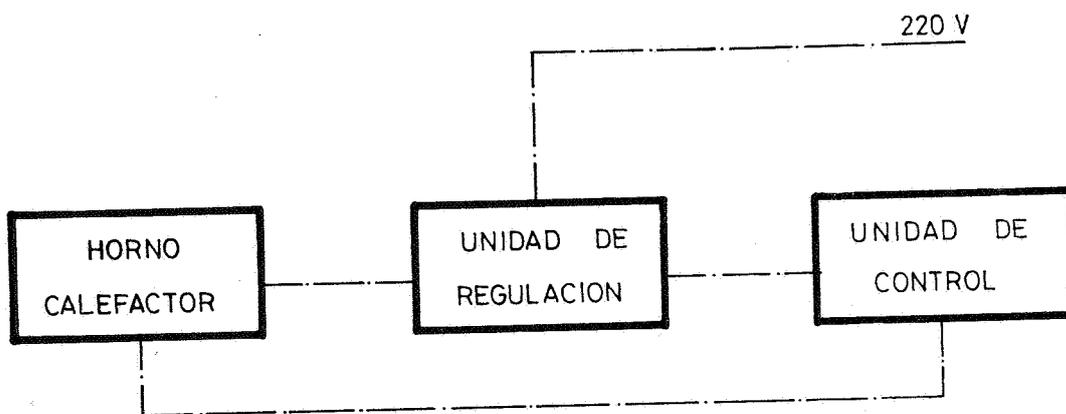


FIG. 3. SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA

La temperatura de la muestra se mide con un termopar Pt-Pt/Rh 10% que se encuentra en contacto directo con la probeta. La medida del termopar se refleja paralelamente a la de la dilatación-contracción en el registrador.

El pistón y el tubo portamuestras son del mismo material, de este modo, la expansión de uno es compensada por el otro y se disminuye la causa de error en la medida.

Normalmente para temperaturas no superiores a 1.000° C el tubo portamuestras y el pistón son de sílice vítrea, cuyo coeficiente de dilatación lineal es muy pequeño, del orden de $5-6 \cdot 10^{-7} (\text{°C})^{-1}$, así es posible ignorar este error en medidas aproximadas, aunque para medidas exactas hay que tenerlo en cuenta.

Para temperaturas superiores a 1.100° C se pueden utilizar pistones y tubos portamuestras de distintos materiales, por ejemplo, hasta 1.700° C se puede utilizar un sistema de alúmina sinterizada, cuyo coeficiente de dilatación lineal puede ser superior a $80 \cdot 10^{-7} (\text{°C})^{-1}$. Este siempre habrá que tenerlo en cuenta en el resultado final.

En la figura 3 se representa el esquema del horno calefactor. Las unidades de regulación y control permiten la selección del programa de trabajo, permitiendo la variación de las velocidades del calentamiento y enfriamiento del horno. En este trabajo se ha elegido una velocidad de calentamiento de 5° C/min.

Curva dilatométrica.

La curva dilatométrica se expresa usualmente como

$$\Delta l/l_{t_0} (\text{‰}) = f(t).$$

Donde $\Delta l = l_t - l_{t_0}$ siendo l_t y l_{t_0} las longitudes de la probeta a las temperaturas t y t_0 (de referencia).

El Δl experimentado por la probeta se puede calcular, para el aparato utilizado, a partir de la fórmula:

$$\Delta l = \Delta l' \cdot \frac{M}{V \cdot S} \cdot 25 \quad (1)$$

siendo:

$\Delta l'$ = incremento de longitud medido sobre el papel del registro del aparato.

M = rango de medida de $\Delta l'$ (mV)

S = anchura del papel del registrador (mm.).

V = factor de amplificación.

Para evitar la influencia de la dilatación del pistón y tubo portamuestras en la medida efectuada es necesario realizar un calibrado del sistema de medida mediante una probeta de platino.

El coeficiente de dilatación lineal medio de cualquier cuerpo físico, entre dos temperaturas t_1 y t_2 , puede calcularse por la expresión (referido a una temperatura t_0):

$$\alpha_m = \frac{1}{l_{t_0}} \cdot \frac{l_{t_2} - l_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

siendo:

- l_{t_0} = longitud a la temperatura a la que se inicia el experimento
- l_t = longitud a una temperatura $t^\circ\text{C}$.
- t = temperatura $^\circ\text{C}$.

En todos los experimentos realizados se ha procurado que $t_0 = 20^\circ\text{C}$. Por tanto, el coeficiente de dilatación lineal medio entre 300 y 500°C se ha calculado, a partir de la curva dilatométrica, en la expresión [teniendo en cuenta (2)]:

$$\begin{aligned} \alpha_m &= \frac{1}{l_{20}} \cdot \frac{l_{500} - l_{300}}{500 - 300} = \frac{1}{l_{20}} \frac{(l_{500} - l_{20}) - (l_{300} - l_{20})}{500 - 300} = \\ &= \frac{\left(\frac{\Delta l_{500}}{l_{20}}\right) \left(\frac{\Delta l_{300}}{l_{20}}\right)}{500 - 300} \quad (3) \end{aligned}$$

CURVAS DILATOMETRICAS DE LAS ARCILLAS MAS UTILIZADAS PARA LA FABRICACION DE AZULEJOS EN LA PROVINCIA DE CASTELLON E INTERPRETACION DE LAS MISMAS

Con objeto de comparar el comportamiento térmico de algunas de las arcillas más frecuentemente usadas en las mezclas que se emplean como materia prima en la zona azulejera de la provincia de Castellón (para la fabricación de azulejos de mayolica de pasta roja), se han obtenido sus curvas dilatométricas y se ha tratado de dar una interpretación de las mismas. Asimismo se han obtenido los respectivos valores de los coeficientes de dilatación lineales medios (α_m) correspondientes al intervalo $300-500^\circ\text{C}$.

Entre dichas arcillas, como se ha indicado anteriormente, se han seleccionado unas con bajo contenido en carbonatos (Grupo I de la tabla 1) y otras margosas, cuyo contenido en carbonatos es mucho más elevado (Grupo II de la tabla 1).

TABLA 1

ARCILLAS ESTUDIADAS

Grupo I

Arcilla GELDO I
 Arcilla GELDO II
 Arcilla de CORTES DE ARENOSO
 Arcilla de VILLAR DEL ARZOBISPO

Grupo II

Arcilla de SICHAR
 Arcilla de MAS VELL
 Arcilla de ARAYA

1. *Arcillas del grupo I*

1.1. Análisis químico

La composición química de las arcillas del grupo I se detalla en la tabla 2 (porcentajes mosaicos).

TABLA 2

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ARCILLAS DEL GRUPO I

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO ₂	Per. cal.
GELDO I	56,09	18,79	5,06	6,87	1,59	0,27	3,39	0,59	0,03	8,10
GELDO II	52,79	20,62	6,23	5,42	2,73	0,36	5,16	0,65	0,11	6,78
CORTES	60,10	20,98	6,90	0,54	1,00	0,15	3,90	0,82	0,03	5,31
VILLAR	60,52	19,73	5,18	1,71	1,23	0,31	4,15	0,80	0,02	5,46

1.2. Análisis racional

Para hacer una estimación aproximada de los componentes mineralógicos de las arcillas del grupo I, se ha aplicado uno de los métodos más sencillos propuestos en la bibliografía para la realización del análisis racional^{6,7} a pesar de que, en la actualidad, es opinión casi aceptada generalmente que todos los métodos químicos directos son de poca utilidad en la determinación de la estructura mineralógica de las arcillas. Los porcentajes de mica (illita), caolinita y cuarzo, calculados por este procedimiento se detallan en la tabla 3.

TABLA 3

ANÁLISIS RACIONAL DE LAS ARCILLAS DEL GRUPO I

	% Mica (ILLITA)	% CAOLINITA	% CUARZO	% CALCITA
GELDO I	28,7	19,7	34,0	9,0
GELDO II	43,7	9,8	28,4	8,0
CORTES	33,0	21,0	35,3	3,0
VILLAR	35,2	15,8	37,2	exenta

Como es sabido, estos resultados son sólo indicativos del contenido en estas especies mineralógicas fundamentalmente. El porcentaje de illita deberá ser en realidad superior al indicado como mica en la tabla 3, pues al expresarlo de esta forma resultan siempre porcentajes más bajos.

1.3. Análisis dilatométrico

En la figura 4 se han representado las curvas de dilatación-contracción que se han obtenido para las cuatro arcillas del grupo I.

i) En tres de las curvas puede apreciarse un aumento más o menos brusco de la pendiente alrededor de los 575° C. Ello demuestra la presencia de SiO₂ libre, en forma de cuarzo, ya que, a dicha temperatura, tiene lugar la transformación alotrópica del cuarzo α a cuarzo β , lo que trae consigo una brusca dilatación⁸. La arcilla de VILLAR es la que presenta un cambio de pendiente más acentuado.

6. SHIPLEY, L. E., *Claycraft*, 23(6), 268, (1950).

7. HOFMANN, U.; HAACKE, H., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 39(1), 41, (1962).

8. PADOA, L., *La cottura de prodotti ceramici*, Faenza Editrice. Faenza, 1971.

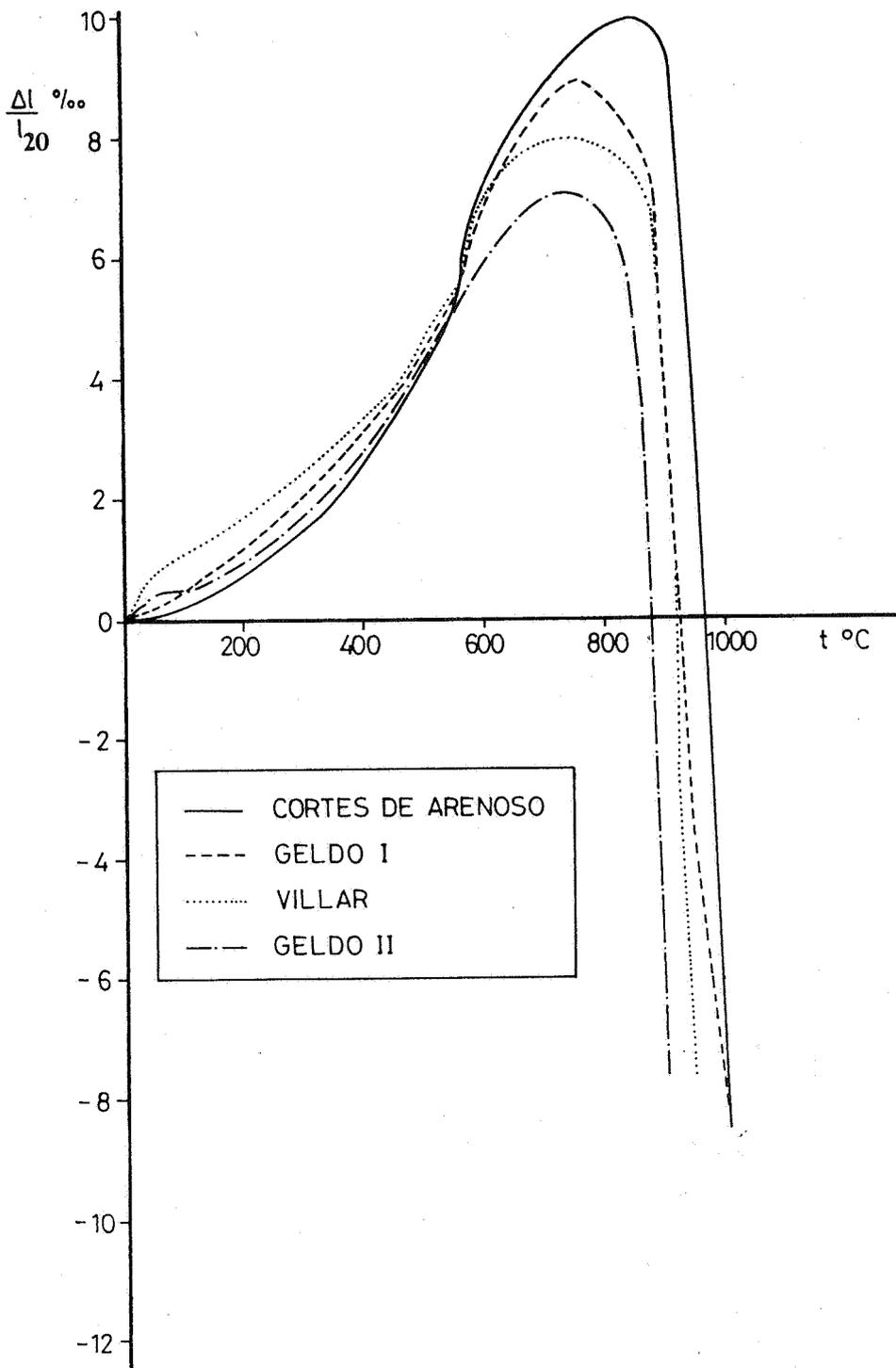


FIG. 4. ARCILLAS DEL GRUPO I

Las arcillas de GELDO I y CORTES DE ARENOSO presentan un comportamiento parecido (quizá el aumento de pendiente sea algo mayor en la segunda). En cambio en la arcilla de GELDO II no se observa una sensible variación de pendiente a la temperatura indicada.

Estos resultados parecen estar de acuerdo con los porcentajes de cuarzo estimados para cada arcilla por análisis racional (tabla 1) en lo que a las tres primeras arcillas mencionadas se refiere. Ahora bien, la circunstancia de que en la curva dilatométrica de la arcilla GELDO II se observe una evolución más suave, hace suponer que el contenido en cuarzo (28,4%), que se le ha estimado por análisis racional (tabla 3), es muy superior al que realmente posee, debido quizá a que la mayor parte del SiO_2 que contiene (y se había expresado como cuarzo) forma parte de la illita presente, cuyo porcentaje exacto en la arcilla no puede determinarse por análisis racional, debido a la complejidad de su fórmula empírica. Esta hipótesis se refuerza por el hecho comprobado experimentalmente de que la arcilla GELDO II es mucho más plástica que las otras tres estudiadas, a pesar de su menor contenido aparente de caolinita (tabla 3).

ii) El hecho de que el máximo de la curva dilatométrica de una arcilla, correspondiente a la temperatura denominada de inversión, se presente para valores mayores o menores de la ordenada $(\Delta l/l_{20})10^3$ depende fundamentalmente de dos factores: contenido en cuarzo y tamaño de partícula de dicho mineral. Cuanto mayor es el porcentaje de cuarzo y mayor es su tamaño de partícula, tanto más desplazado está el máximo hacia valores de $(\Delta l/l_{20})10^3$ más altos, pues tanto mayor es la dilatación que se produce como consecuencia de su transformación alotrópica.

La forma de las curvas de la figura 4 parece coincidir con lo indicado en el párrafo anterior.

En efecto, el máximo de la curva correspondiente a la arcilla GELDO II se presenta para el valor de $(\Delta l/l_{20})10^3$ más bajo. Este resultado está de acuerdo, por una parte, con su contenido en cuarzo (el inferior) deducido por análisis racional (tabla 3), y por otra, con la hipótesis anteriormente formulada de que, posiblemente, la mayor parte del SiO_2 , que se expresa como cuarzo en la mencionada tabla, esté formando parte de la illita presente.

En el caso de la arcilla de CORTES DE ARENOSO, aun cuando su contenido en cuarzo, estimado por análisis racional, no es el más elevado (le supera la de VILLAR), la determinación granulométrica indica que el tamaño de partícula de dicho mineral es superior al presente en las otras tres arcillas estudiadas, de aquí que presente una dilatación mayor.

La arcilla de VILLAR presenta en el análisis racional, el contenido en cuarzo aparentemente más alto, sin embargo en la curva dilatométrica respectiva se observa: a) el máximo aparece para un valor de $(\Delta l/l_{20})10^3$ inferior al correspondiente a las arcillas de CORTES DE ARENOSO y GELDO I; b) la evolución de la curva, en el tramo anterior al máximo, es más suave que en el caso de las otras dos arcillas mencionadas. En consecuencia, podría hacerse, respecto a esta arcilla, un razonamiento análogo al que se ha hecho para la arcilla GELDO II, en lo que al SiO_2 presente y la forma mineralógica en que se encuentra se refiere; aunque en dicha arcilla el porcentaje de SiO_2 en forma de cuarzo sería superior al de GELDO II.

Aun cuando el contenido en cuarzo de las arcillas CORTES DE ARENOSO y GELDO I es aparentemente análogo (tabla 3), el tamaño de partícula de dicha especie mineralógica, es inferior en la segunda arcilla. Esto justificaría que presente el máximo para un valor de $(\Delta l/l_{20})10^3$ algo más bajo que la primera.

iii) En lo que a la última fase de la curva dilatométrica se refiere, las cuatro arcillas estudiadas presentan una contracción muy brusca a partir de 800°C (GELDO II) de 850°C (GELDO I y VILLAR) y de 900°C (CORTES DE ARENOSO). Esta contracción parece prácticamente similar (las líneas son prácticamente paralelas) para las arcillas de VILLAR GELDO II y CORTES DE ARENOSO, en cambio, es algo más suave (a partir de los 930°C) en la arcilla de GELDO I, al menos en el intervalo de temperaturas explorado. La forma de este último tramo parece demostrar la existencia de un porcentaje considerable de illita en las cuatro arcillas estudiadas.

iv) Finalmente, a partir de las curvas dilatométricas, se han podido determinar los valores de los coeficientes de dilatación lineal medios, entre 300 y 500°C , correspondientes a las cuatro arcillas del grupo I. En la tabla 4 se detallan los valores encontrados:

TABLA 4

COEFICIENTES DE DILATACIÓN LINEALES MEDIOS ($300-500^\circ \text{C}$) DE LAS ARCILLAS DEL GRUPO I

Tipo de arcilla	α_m ($^\circ\text{C}^{-1}$)
VILLAR	$111 \cdot 10^{-7}$
GELDO I	$121 \cdot 10^{-7}$
GELDO II	$126 \cdot 10^{-7}$
CORTES DE ARENOSO	$143 \cdot 10^{-7}$

2. Arcillas del grupo II

2.1. Análisis químico

La composición química de las arcillas del grupo II se detalla en la tabla 5.

TABLA 5

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ARCILLAS DEL GRUPO II

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO ₂	Per. cal.
SICHAR	43,70	14,99	4,84	13,20	2,50	0,26	4,48	0,56	0,04	15,03
MAS VELL	39,82	16,96	4,27	14,38	3,48	0,12	3,41	0,61	0,05	16,26
ARAYA	31,13	14,29	4,24	22,78	1,72	0,16	3,83	0,62	0,05	22,15

2.2. Análisis racional

Los porcentajes de illita (expresada como mica), caolinita y cuarzo, estimados por aplicación del mismo método de análisis racional utilizado para las arcillas del Grupo I, se expresan, junto con el porcentaje de calcita, en la tabla 6.

TABLA 6

ANÁLISIS RACIONAL DE LAS ARCILLAS DEL GRUPO II

	% Mica (ILLITA)	% CAOLINITA	% CUARZO	% CALCITA
Arcilla SICHAR	38,0	1,1	26	26,8
Arcilla MAS VELL	29,0	15,0	19,7	25,8
Arcilla ARAYA	32,5	4,7	14,2	40,5

Como ya se indicó en el comentario de la tabla 3, los porcentajes reales de illita (que se expresa como mica) deben ser superiores a los detallados en la tabla 6.

2.2. Análisis dilatométrico

En la figura 5 se han representado las curvas dilatométricas correspondientes a las arcillas del Grupo II.

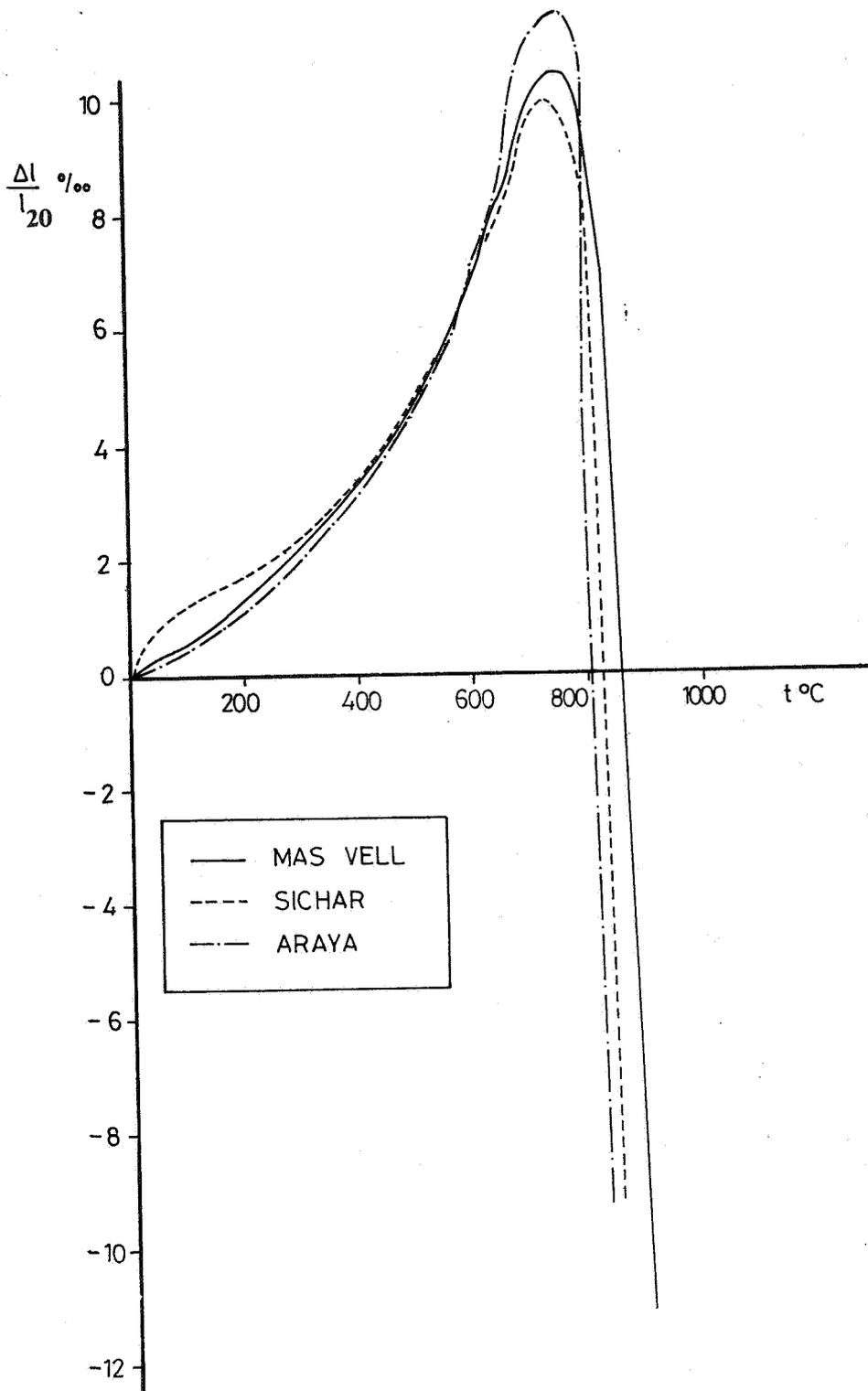


FIG. 5. ARCILLAS DEL GRUPO II

Al estudiar estas curvas se sacan las conclusiones siguientes:

i) Al igual que se observó con las curvas de dilatación-contracción correspondientes a las arcillas antes estudiadas (Grupo I), aparece un aumento de pendiente alrededor de 575° C, (demostrativo de la presencia de cuarzo), para las arcillas de este Grupo. Ahora bien, dicho cambio de pendiente es mucho menos acentuado que en las arcillas del Grupo I, lo cual está de acuerdo con el contenido en cuarzo, que parece ser inferior en este segundo grupo de arcillas, según se desprende del análisis racional (tabla 6). Por otra parte, el tramo de la curva comprendido entre 300 y 650° C es prácticamente coincidente para las tres arcillas, lo cual demuestra que, en dicho intervalo de temperaturas su comportamiento térmico es prácticamente el mismo.

ii) El máximo se presenta para valores de la ordenada $(\Delta l/l_{20})10^3$ superiores a 10, a diferencia de lo que ocurría en las arcillas del Grupo I. Si se tiene en cuenta que el contenido en cuarzo de las arcillas del Grupo II parece ser bastante inferior, en todos los casos, al contenido en las del Grupo I según se ha indicado anteriormente, (comparar tablas 3 y 6), y puesto que la presencia de cuarzo libre es una de las causas de que el máximo de la curva dilatométrica se desplace hacia valores de $(\Delta l/l_{20})10^3$ más altos, este resultado, en principio, debería extrañarnos. Ahora bien, puesto que la presencia de calcita, es otro de los factores que influye positivamente sobre el desplazamiento del máximo de la curva hacia valores altos de $(\Delta l/l_{20})10^3$, y dado que las tres arcillas del Grupo II poseen elevados porcentajes de dicho mineral (ver tabla 6), frente a un bajo o nulo contenido en el mismo en las arcillas del Grupo I, es indudable que este factor es el que hace que dichos máximos se encuentren desplazados hacia valores de la ordenada más altos en las primeras que en estas últimas.

iii) A diferencia de lo que sucedía con las arcillas del Grupo I, la forma de los máximos es más aguda para las arcillas del Grupo II. Esto se debe a que la contracción es normalmente más brusca en este segundo grupo de arcillas, como puede apreciarse al comprobar el intervalo de temperaturas entre el que tiene lugar (tabla 7), si se toma como último punto de referencia el de $(\Delta l/l_{20})10^3 = - 8$.

TABLA 7

Grupo	Tipo de arcilla	Intervalo de temperatura (°C)
I	CORTES DE ARENOSO	850 - 1000
I	GELDO I	750 - 1000
I	VILLAR	750 - 950
I	GELDO II	750 - 900
II	MAS VELL	750 - 890
II	SICHAR	750 - 850
II	ARAYA	750 - 820

Esta contracción más brusca puede explicarse como consecuencia del elevado contenido en calcita de las arcillas del Grupo II, que hace disminuir el punto de fusión de las mismas. Por lo tanto, al aparecer fase líquida a temperaturas más bajas parece lógico que la contracción se presente antes (temperatura de inversión más baja) y de forma más pronunciada.

iv) A partir de las curvas dilatométricas de la fig. 5, se han determinado los valores de los coeficientes de dilatación lineal medio entre 300 y 500° C, correspondientes a las tres arcillas del grupo II. En la tabla 8 se detallan los valores encontrados.

TABLA 8

COEFICIENTES DE DILATACIÓN LINEALES MEDIOS (300-500° C)
DE LAS ARCILLAS DEL GRUPO II

Tipo de arcilla	α_m (°C ⁻¹)
SICHAR	108 · 10 ⁻⁷
ARAYA	133 · 10 ⁻⁷
MAS VELL	124 · 10 ⁻⁷

RECOMENDACIONES

Es evidente que el conocimiento de la curva de dilatación de una arcillas o mezcla de ellas no es suficiente para preveer su comportamiento durante el proceso de fabricación del azulejo, pero si puede aportar datos valiosos. Es necesario conocer además de la composición química y curva dilatométrica, otras propiedades físicas y estructurales. La utilización de instrumentación moderna (Difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, termogravimetría y microscopía electrónica) permite una determinación más precisa de dichas propiedades, íntimamente relacionadas con la estructura mineralógica de la arcilla.