



Aplicaciones de la dilatometría en Cerámica*

CARMEN SANCHEZ CONDE

Doctora en Ciencias Químicas
Colaborador Científico del Instituto
de Cerámica y Vidrio

RESUMEN

Después de una breve exposición de la importancia que para el ceramista y para el vidriero suponen los cambios dimensionales de los sólidos, producidos por variaciones térmicas, el autor describe algunos de los tipos de instrumentos utilizados para su medida y los factores que afectan a la dilatación-contracción. Se describen algunos ejemplos de curvas dilatómétricas de interés en la industria cerámica.

RESUMÉE

Après une brève exposition de l'importance que pour le céramiste et pour le verrier ont les variations de dimensions des solides occasionnées par les variations thermiques, l'auteur décrit quelques types d'appareils utilisés pour les mesurer et les facteurs qui agissent sur la dilatation-contraction. Quelques exemples de courbes dilatométriques d'intérêt pour l'industrie céramique sont présentés.

I. Introducción.

La variación de la energía calorífica y su acción sobre determinados silicatos y óxidos metálicos es el arma poderosa que permite la obtención y puesta en servicio de los productos incluidos en las técnicas cerámicas y vidrieras. Entre los múltiples aspectos bajo los cuales pueden enfocarse los fenómenos relacionados con este campo de la ciencia y de la técnica merecen especial mención las variaciones de volumen, los fenómenos que las originan y las consecuencias que pueden acarrear en los distintos procesos de fabricación y en los múltiples campos de utilización de estos productos.

* Conferencia pronunciada en la VIII Reunión Anual de la Sociedad Española de Cerámica, celebrada en Sevilla del 10 al 13 de mayo de 1967.

Teniendo en cuenta la importancia que para el ceramista y para el vidriero supone el conocimiento de todos estos factores vamos a presentar una visión general del problema.

La dilatación térmica es un fenómeno general de todos los cuerpos sólidos. Cualquier cuerpo cuya energía calorífica aumenta tiende a producir vibraciones y oscilaciones 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, existe una diferencia notable entre los cuerpos constituidos por un solo cristal de composición definida, por varios cristales de la misma naturaleza o de naturalezas diferentes en contacto más o menos estrecho y por cristales heterogéneos cementados por una fase vítrea. No podemos tampoco olvidar que en cerámica hay que considerar muchas veces el caso de pastas recubiertas de un vidriado, y que existe también el amplio campo de los vidrios propiamente dichos, cuya dilatación ofrece características de gran importancia técnica.

Parece fácil de comprender el fenómeno de una dilatación positiva. El aumento de energía produce en el átomo un aumento de la amplitud de vibración, que lleva consigo la repulsión de los átomos vecinos. La suma de todas estas repulsiones trae como consecuencia un aumento de volumen.

Sin embargo es de todos conocido que en muchos casos el fenómeno se produce en sentido inverso, dando lugar el aumento de temperatura a una disminución de volumen, es decir, a una dilatación negativa o contracción. En el caso de cuerpos sólidos heterogéneos el fenómeno puede ser debido a causas muy variadas: desprendimiento de gases, formación de fase vítrea, etc... No es tan sencillo el caso cuando se trata de cristales simples.

La dilatación negativa de un cristal no es desconocida entre los materiales cerámicos. Podría quizás aceptarse como explicación del fenómeno la siguiente suposición de J. F. Clemens (1): "Imaginemos un átomo que vibra rápidamente en una red cristalina a lo largo de una línea recta, y supongamos también que su posición media describe una trayectoria elíptica en una segunda vibración de mucho mayor amplitud y de menor frecuencia, y que la elipse gira a su vez alrededor de un centro geométrico. Movimientos de una complicación mucho mayor que ésta pueden presentarse en la realidad. Ahora puede concebirse que cuando el material es calentado, la mayor parte de la energía puede pasar a la vibración lineal y, al aumentar la amplitud de este movimiento, puede inestabilizar la vibración elíptica haciéndola desplomarse progresivamente hacia la forma circular. En estas circunstancias tendrá lugar una contracción".

Si bien la teoría de Clemens queda aún pendiente de que los físicos pronuncien sobre ella la última palabra, es realmente sugestiva.

Durante el calentamiento de las sustancias de interés para el ceramista pueden tener lugar en ellas distintos tipos de transformaciones, algunas de las cuales están directamente relacionadas con variaciones de volumen y que vamos por tanto a considerar de una forma un poco general.

Por ser tan amplio el campo que hemos de abarcar vamos a ceñirnos a fenómenos concretos que pueden producirse en distintas sustancias, bien sean materias primas cerámicas o refractarias o productos elaborados a partir de ellas y que pueden dar lugar a circunstancias de mayor o menor importancia para la manufactura de los correspondientes productos terminados o para los productos ya en uso en sus lugares de aplicación y de trabajo.

Sin pretender llevar a cabo un examen exhaustivo de la materia citaremos entre estos fenómenos la reorganización de la red estructural sin variación de la composición química, la reestructuración total o parcial con la formación de nuevas fases, los fenómenos de pérdida de agua y evolución de gases, sin olvidar la posible fusión y recristalización que puede tener lugar en algunos casos concretos.

Las transformaciones anteriormente citadas producen, según sean sus características, una dilatación irreversible o una dilatación reversible, conforme veremos más adelante.

Cuando se mide la dilatación-contracción de un material en la técnica cerámica, no se acostumbra a medir las variaciones sufridas por el volumen sino que generalmente se lleva a cabo la medida de la dilatación lineal, lo cual puede traer como consecuencia una diferencia de resultados en las medidas llevadas a cabo en los diferentes centros de fabricación o de investigación.

La dilatación lineal térmica de un material puede expresarse de dos maneras: como tanto por ciento de aumento de la longitud inicial o bien como coeficiente de dilatación térmica lineal.

Los intervalos de temperatura entre los cuales se efectúa la medida dependen directamente de las consecuencias prácticas o teóricas que quieran obtenerse de ella.

II. Dilatómetros y métodos de medida.

Los procedimientos seguidos para llegar a determinar las variaciones de dimensiones de una pieza cerámica son muy variados y dependen directamente de la exactitud requerida, del tipo de dilatación que sea necesario controlar o conocer y del proceso en el cual se verifiquen las variaciones.

Según el proceso operatorio seguido, los métodos de trabajo pueden ser tres fundamentalmente:

- a) medida de las dilataciones reversibles;
- b) medida de las dilataciones totales;
- c) medidas efectuadas a temperatura constante.

En el primer caso se llevan a cabo las medidas de las variaciones dimensionales producidas sobre una pieza de forma geométrica sencilla, cocida a una temperatura determinada, después de alcanzar de nuevo la temperatura ambiente.

Suelen ser suficientes para tal fin los artificios generales de medición de longitudes, de mayor o menor precisión según los casos y las circunstancias.

Por este método se ignoran las transformaciones reversibles que pueden tener lugar durante todo el proceso de calentamiento.

En el segundo caso la medida se efectúa elevando la temperatura de la muestra a ensayar hasta alcanzar el valor deseado, y determinando las variaciones de longitud que sufre durante todo el transcurso de la operación. Quedan patentes en este caso tanto las contracciones reversibles como las irreversibles.

A veces en cerámica es conveniente determinar la contracción-dilatación lineal de una pieza manteniéndola a temperatura constante durante tiempos variables, lo cual puede señalar la existencia de reacciones entre los componentes, su duración, etc.

En estos dos últimos casos es imprescindible la utilización de un aparato dilatométrico.

En cuanto a los métodos de medida se refiere pueden considerarse dos tipos: métodos directos y métodos indirectos.

En los métodos directos, el operador efectúa la medida por visión directa sobre marcas señaladas previamente sobre la pieza.

En los métodos indirectos, el operador utiliza algún mecanismo que le permite apreciar las variaciones de longitud que sufre la muestra en estudio. Estos mecanismos pueden ser muy variados, micrómetros, palancas, registro fotográfico, registro electrónico, etc...

En ambos métodos podemos señalar ventajas e inconvenientes, ya que ninguno de los dos es perfecto, pero, teniendo en cuenta la gran cantidad de radiaciones visibles emitidas por los cuerpos cerámicos sometidos a elevadas temperaturas, el mayor defecto que puede atribuirse al método directo es la dificultad de apreciar visualmente la distancia existente entre dos marcas efectua-

das sobre un material cuya imagen pierde progresivamente nitidez al aumentar la temperatura, por aparecer sobre un fondo brillante que la desdibuja y deforma. Aún cuando se han llevado a cabo intentos para solucionarlo, se comprende fácilmente que a temperaturas del orden de 1.700-2.000-2.300° C, por ejemplo, es mucho más fácil obtener un buen dispositivo mecánico que intentar continuar utilizando la medida directa.

En los métodos indirectos se tropieza también con dificultades, entre las cuales no es la menor el que la pieza a ensayar se encuentra apoyada de alguna forma en un soporte, que también varía de dimensiones al variar la temperatura, siendo imprescindible la utilización de factores de corrección que evitan los errores inherentes al propio aparato.

En los aparatos modernos de medida, se efectúa ésta en general, de forma continua, tanto si se trata de mediciones a temperaturas variables, crecientes o decrecientes, como si se opera a temperaturas constantes con variación del tiempo. Los más modernos poseen registros y controles automáticos de temperatura y de tiempo, alcanzando temperaturas que se acercan a las necesidades de la industria de refractarios y que en algunos casos concretos las cubren con holgura.

Al medir la dilatación-contracción de un material situado en un horno diferente a aquél en el cual se efectúa su cocción o su utilización, hay que tener en cuenta una serie de factores que, al ser despreciados, pueden alejarnos de los verdaderos valores de la magnitud que tratamos de conocer. Cuanto más pequeña es la muestra de ensayo y menor es la velocidad de subida de la temperatura, más nos acercamos a las condiciones óptimas de medida puesto que se evitan los posibles gradientes de temperatura que pueden existir en una pieza de gran tamaño. La existencia de estos gradientes obligaría a la medida de la temperatura en distintos lugares colocando en ellos diferentes pares o bien a mantener el horno durante un cierto tiempo a distintas temperaturas suficientemente cercanas para alcanzar en ellas el equilibrio térmico de la pieza.

Generalmente es más cómodo elegir un tamaño de probeta de ensayo para cada tipo de material, y ajustar la velocidad de variación de temperatura de tal forma, que en cada momento no existan gradientes apreciables entre los distintos puntos de ella.

En el caso concreto de los refractarios es necesario elegir un aparato en el cual puedan utilizarse piezas de tamaño suficiente para que los granos gruesos que existan, puedan formar parte de ellas en toda su magnitud, sin que hayan de romperse necesariamente, y sin que la existencia de algunos granos demasiado gruesos con relación al diámetro de la probeta de ensayo influya decisivamente en los resultados, llegando a falsearlos peligrosamente.

El esquema general de un dilatómetro absoluto es el representado en la figura 1. En el caso de que las medidas se lleven a cabo a temperaturas relativamente bajas, inferiores a 1.350° C, el tubo soporte y la varilla intermedia pueden estar constituidos por vidrio de sílice. Al aumentar la temperatura límite de utilización ha de sustituirse por alúmina. El elemento calefactor ha de estar en consonancia con dicha temperatura límite.

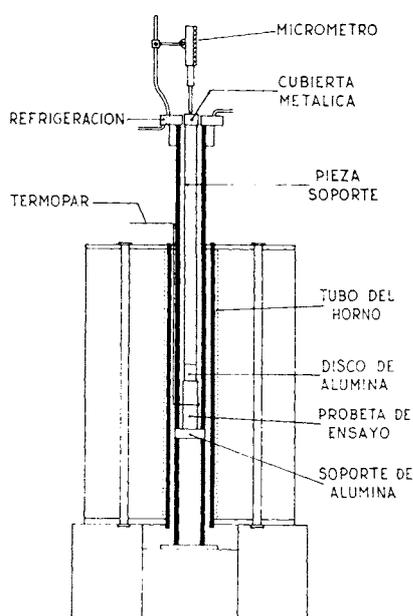


FIG. 1.—Esquema de dilatómetro absoluto, según Searle (9).

Las modificaciones a introducir en el modelo general descrito son las necesarias en cada caso al proceso específico que se desee estudiar o controlar, existiendo por esta causa un gran variedad de modelos.

Así por ejemplo, en la figura 2 está representado un dilatómetro absoluto, desarrollado por la Sociedad Francesa de Cerámica en 1958, que está preparado para poder trabajar en atmósfera controlada y que presenta, respecto a los utilizados generalmente, la particularidad de que la dilatación de la muestra actúa sobre la varilla transmisoradora perpendicularmente a la longitud de ésta. Tiene algunas ventajas, aunque presente el inconveniente de que la longitud de la probeta (50 mm.) es totalmente invariable. Con esta disposición se han eliminado casi por completo las presiones que necesariamente actúan en el resto de ellos.

El armazón sirve de soporte a una pieza metálica B que constituye la parte

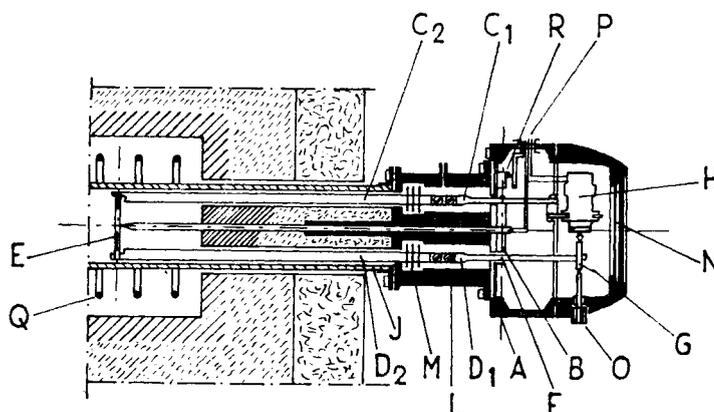


FIG. 2.—Dilatómetro absoluto, según Baudran (10).

fija de referencia de los dos brazos del dilatómetro. En uno de sus extremos existe un brazo fijo C_1C_2 , y en el otro extremo se encuentra el punto de articulación F del brazo móvil D_1D_2 . Estos dos brazos están constituidos por una parte metálica C_1 y D_1 , en la zona fría, sobre la cual se encuentran fijas dos barras de alúmina C_2D_2 , situadas en la zona que ha de soportar temperaturas elevadas. Las incisiones existentes en las barras de alúmina permiten la colocación de la probeta E , que se halla mantenida de esta forma, según su longitud, entre los dos ejes de las barras.

El brazo móvil transmite el movimiento a la pieza G de regulación, la cual a su vez lo transmite a un mecanismo de inducción H .

El conjunto se encuentra encerrado en un recinto estanco, estando constituido el cilindro J por mullita. La temperatura alcanza en el horno 1.650°C .

El siguiente esquema (fig. 3) representa, por el contrario, un dilatómetro especial, puesto a punto por H. E. Schwiete, en el cual no solamente la probeta está sometida a una carga determinada, sino que además el aparato lleva acoplado un mecanismo que permite variar a voluntad dentro de ciertos límites la carga que soporta la pieza a ensayar, a fin de poder conseguir la medida de las variaciones de dimensiones que sufren los refractarios sometidos simultáneamente a una elevada temperatura y a una carga determinada. Estas condiciones de medida se acercan un poco más a las de servicio.

El aparato está equipado para alcanzar 1.650°C y en él pueden utilizarse probetas de 36 mm. de diámetro y de 50 mm. de longitud.

El mismo Schwiete ha desarrollado también un dilatómetro que utiliza como conjunto calefactor un horno Tamman, con un transformador adecuado que

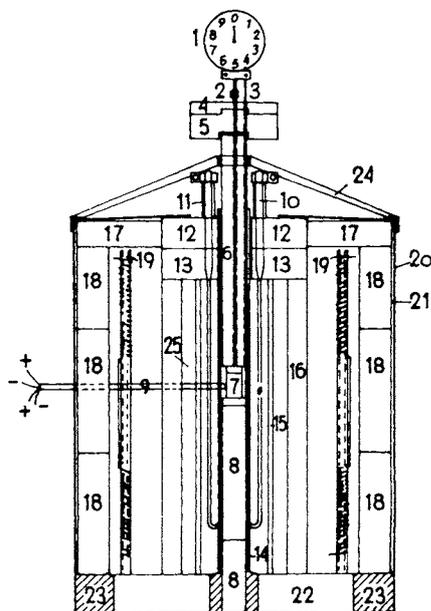


FIG. 3.—Dilatómetro con carga variable, según Schwiete (11).

permite una regulación aceptable de la variación de temperatura, y que puede medir dilataciones-contracciones hasta una temperatura de 2.500° C. La lectura de las temperaturas se realiza, hasta 1.800° mediante un par de platino-rodio 18, y a partir de aquí se realiza ópticamente. En este aparato es posible también someter la probeta a diferentes cargas. La probeta tiene un diámetro de 36 mm. y una longitud de 50 mm.

III. Factores que afectan a la dilatación-contracción.

Entre los factores que afectan a la dilatación-contracción podemos considerar, para mayor claridad de exposición, dos grupos:

- a) constitución química. Es decir, óxidos que entran en la composición del cuerpo en cuestión, y minerales que se han formado en su caso a partir de ellos;
- b) macroestructura del material. Que comprende la existencia de granos de distintos tamaños, fase vítrea, posible orientación de los cristales según su forma geométrica, porosidad, etc...

IMPORTANCIA DE LA CONSTITUCIÓN QUÍMICA.

Entre los óxidos componentes ha de tenerse en cuenta el cuarzo en la mayor parte de los procesos cerámicos. Su presencia se hace sentir favorable

o desfavorablemente en cuanto a la dilatación térmica de un producto se refiere. Puede encontrarse libre en las materias primas, puede segregarse a partir de reacciones secundarias o dar lugar a su vez a la formación de nuevos compuestos. Puede tomarse por lo tanto como ejemplo para indicar la importancia de un óxido componente sobre la dilatación de un cuerpo.

Es bien sabido que existen tres formas de la sílice, denominadas cuarzo, tridimita y cristobalita, las cuales, a pesar de tener la misma composición química (SiO_2) poseen propiedades físicas y químicas diferentes, es decir, que constituyen un caso de polimorfismo mineral. A ellas hay que añadir las formas de alta y las formas de baja temperatura, designadas generalmente por las letras del alfabeto griego.

Sosman (2), en su estudio exhaustivo sobre este tema, llega a la conclusión de que se puede considerar la existencia de 22 fases diferentes de la sílice de las cuales 5 son amorfas y 17 cristalinas.

En la tabla I se encuentran reunidas dichas fases. Las principales son: cuarzo, cristobalita, coesita, keatita, stishovita y sílice W.

En ella, y para mayor claridad, el autor ha sustituido las letras griegas, con las cuales se designan las formas de alta o de baja, por números romanos, intentando así salvar el confusiónismo existente en las designaciones, que son distintas y opuestas en los países de habla inglesa y de habla alemana.

La tridimita puede apreciarse con frecuencia que es una mezcla íntima de dos estructuras, tridimita S y tridimita M, las cuales presentan incluso diagramas de rayos X diferentes.

Estas modificaciones presentan diferente contenido energético y por lo tanto se transforman las unas en las otras al variar la temperatura a la cual están sometidas, produciéndose transiciones discontinuas entre las modificaciones de "alta", de "media" y de "baja", prevaleciendo, para una temperatura y una presión determinadas, aquella fase que posee una energía libre más pequeña.

Este tipo de transformaciones corresponde a las de orden-desorden, en las cuales se produce una reorientación espacial de los átomos que da lugar a una ligera reestructuración y a una alteración del grado de simetría del cristal, sin que llegue a producirse ninguna rotura de enlaces. En este caso la red de la modificación de alta temperatura es la de simetría mayor; pero, al enfriar, aunque el eje principal de simetría no cambia de posición, varía la relación axial, y la contracción es tan grande que no se pueden mantener los ángulos entre los enlaces. Se considera que la transformación del cuarzo de alta en cuarzo de baja, solamente comporta una variación de 180° en el ángulo de los enlaces —Si-O-Si— aunque en la cristobalita y en la tridimita puede tener lugar también un movimiento rotacional.

TABLA I
LAS 22 FASES DE LA SILICE

<i>Silice cristalina</i>	
Formas	Interv. temp. °C
Cuarzo	
baja	— 273 a 573 e
alta	573 a 867 e
Tridimita	
S-I	— 273 a 64 m
S-II	64 a 117 m
S-III	117 a 163 m
S-IV	163 a 210 m
S-V	210 a 475 m
S-VI	475 a 867 m
M-I	867 a 1.470 e
M-II	— 273 a 117 m
M-III	117 a 163 m
	sobre 163 m
Cristobalita	
baja	— 273 a 272 m
alta	272 a 1.470 m
	1.470 a 1.723 e
Coesita	~ 300 a 1.700 ≠
Keatita	monotrópica (?) ≠
Stishovita	no conocida ≠
Silice W	monotrópica
<i>Silice amorfa</i>	
Formas	Interv. temp. °C
Líquida	sobre 1.723 e
Vítrea	— 273 a 1.723 m
Supra-piezo-vítrea	— ≠ m
Compacta vítrea	— ≠ m
Silice M	indefinido

e = estable
m = metastable
≠ obtenidas a presión distinta de 0

Si el calentamiento es tan rápido, o tan desigual, que pueden existir gradientes térmicos suficientemente elevados dentro de una porción de un mismo cristal, una parte puede invertir antes que la otra, dando lugar a roturas en fragmentos pequeños como consecuencia de las tensiones desarrolladas.

En el caso de un material isótropo, al aumentar la temperatura, el cristal aumenta su tamaño en la misma proporción en todas direcciones; pero en el caso del cuarzo, cuyos cristales poseen un eje de simetría superior, ha podido comprobarse una diferencia apreciable en la dilatación según este eje y en dirección perpendicular a él.

TABLA II
COEFICIENTES DE DILATACION DEL SiO₂

Tipo de sílice	Coeficiente de dilatación × 10 ⁶						
	20-80° C	20-125° C	200-300° C	300-400° C	400-500° C	700-800° C	800-1000° C
Cuarzo al eje óptico ...	—	9	11	14	19	— 0,4	— 0,4
Cuarzo ⊥ al eje óptico ...	—	15	19	23	32	— 0,2	— 0,2
Tridimita ...	20	29 a 43	17	13	muy bajo	posible negat.	
Cristobalita ...	19	—	—	9	— 0,3	muy bajo	
Sílice vítrea ...	0,5	—	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7

La tridimita, constituida generalmente por una mezcla íntima de las fases M y S presenta las tan conocidas inversiones a 117° y a 163° C, que tienen un carácter semejante a las inversiones de alta-baja del cuarzo, con un cambio brusco de las dimensiones del cuerpo, y otras dos a 210° y 475° C que no producen un cambio tan marcado en las propiedades y por lo tanto en las dimensiones de aquél.

La cristobalita, según es bien conocido, presenta una zona de temperaturas a lo largo de la cual se verifica la inversión y por lo tanto el cambio repentino de propiedades entre las que nos interesa en este caso concreto la variación de dimensiones. La inversión puede producirse a cualquier temperatura comprendida entre 120 y unos 272° C con muchas probabilidades de que se encuentre más bien por encima de 225° C que por debajo de esta temperatura. Comparándola con el cuarzo, la variación de propiedades en la inversión no es tan repentina como en este mineral.

En la figura 4 están representadas las curvas de dilatación-contracción de distintas muestras de cristobalita obtenidas por Flörke (3), que indican claramente la variación del punto de inversión y la variación de la magnitud de la dilatación producida según su diferente procedencia y en las cuales han influido,

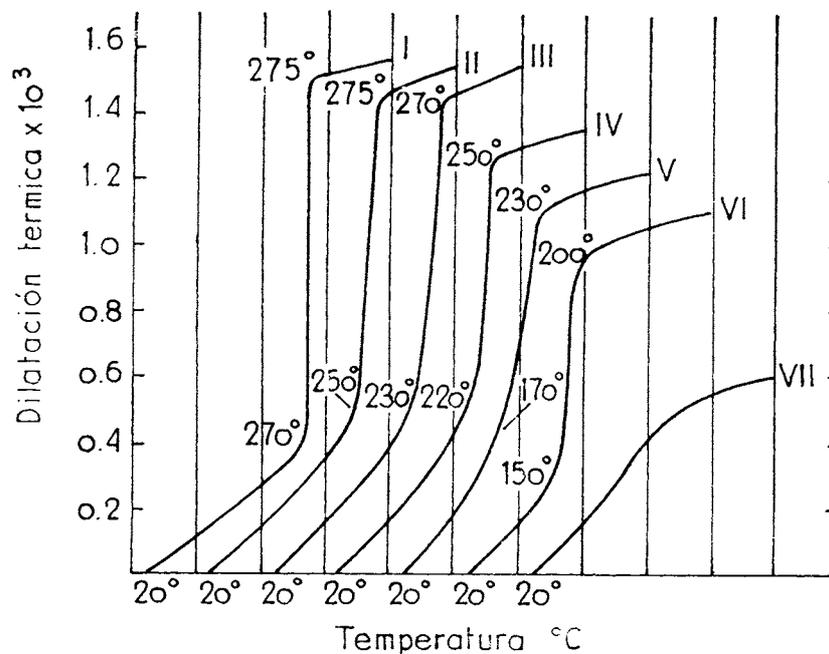


FIG. 4.—Dilatación de la cristobalita, según W. Flörke (3).

Procedencia I.—Cristobalita de sílice vítrea muy pura mantenida tres horas a 1.600° C.

II.—Cristobalita de ladrillo silíceo de alta temperatura.

III.—Cristobalita de ladrillo silíceo de alta temperatura en contacto inmediato con el fundido.

IV.—Cristobalita de una composición de sílice que contenía álcalis.

V.—Cristobalita de ladrillo silíceo normal no utilizado.

VI.—Cristobalita de gel de sílice con 1 % de Cs₂O (20 días, 850°).

VII.—Cristobalita de fire-opal.

entre otros factores, la existencia de iones extraños en el cristal y la mayor o menor perfección de éste.

No entraremos en detalle sobre las causas últimas de las variaciones señaladas, porque ello nos alejaría demasiado de nuestro objeto. Citemos aquí este caso a título de ejemplo que nos ilustra los efectos de dilatación tan diferentes que puede producir una misma fase cristalina.

Además de las reacciones de tipo orden-desorden, o inversiones citadas, las fases de la sílice pueden presentar reacciones de reestructuración o conversiones, las cuales requieren una migración de átomos, o de agrupaciones de átomos, y una rotura seguida de una nueva formación de los enlaces. La estructura puede sencillamente deslizarse o retorcerse alrededor de un eje, o bien emi-

grar a lo largo de un canal, de tal forma que no se produzcan discontinuidades cristalinas. El estado final tiene una estructura diferente y también pertenece a distinto sistema cristalino.

Así como las inversiones son instantáneas, las conversiones son, según es bien conocido, extraordinariamente perezosas y se hace necesario la adición de fundentes o mineralizadores para conseguir el equilibrio deseado. Tal sucede concretamente en la obtención de tridimita en la fabricación de ladrillos síliceos.

La figura 5 indica esquemáticamente la transformación de un cristal según

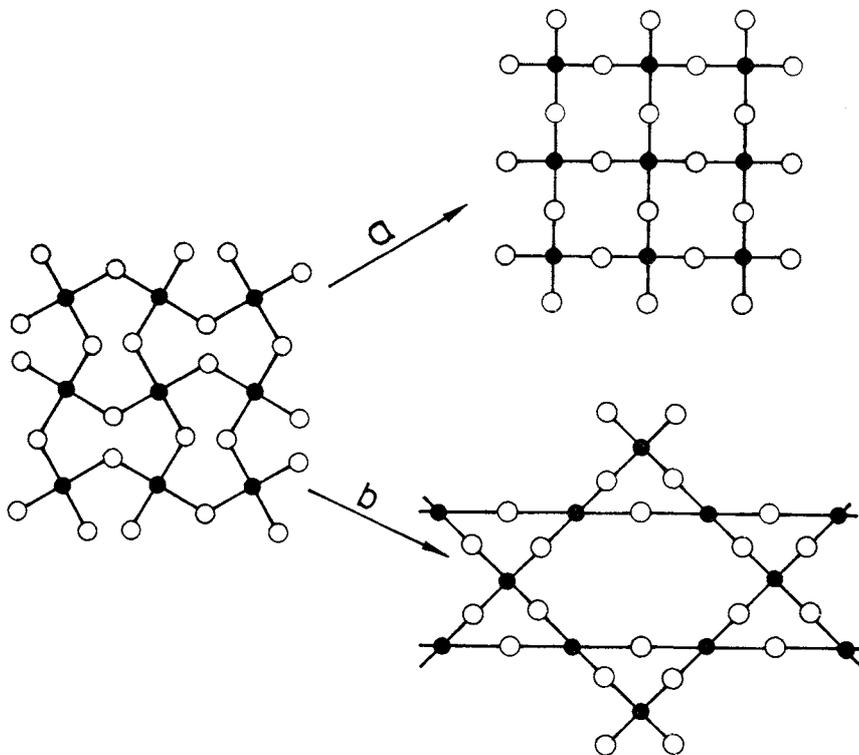


FIG. 5.—Reacciones tipo inversión (a) y tipo conversión (b).

una reacción de tipo orden-desorden (a), o bien una reacción de tipo conversión (b). En ella está representada la forma ideal de estas transformaciones polimórficas y la diferencia estructural de ambos fenómenos. La transformación orden-desorden supone, según hemos indicado, únicamente una variación del ángulo de los enlaces. Las reacciones de conversión cambian totalmente la colocación de los átomos.

Las estructuras cristalinas de la cristobalita y de la tridimita son mucho más abiertas que las del cuarzo, lo cual es responsable de la menor densidad de estos materiales y, por lo tanto, del aumento de volumen producido al transformarse el cuarzo en cualquiera de ellos.

Después de lo que llevamos dicho, no hay que olvidar sin embargo que en las fases de la sílice, cuarzo, tridimita y cristobalita, se produce una dilatación al tener lugar la inversión baja-alta, pero que inmediatamente, por encima de la temperatura de inversión la dilatación disminuye de tal forma que incluso llegan a presentar coeficientes de dilatación negativos.

El caso de las dilataciones térmicas negativas es, como dijimos anteriormente, verdaderamente curioso y de singular importancia en muchos casos. En el caso de las fases cristalinas de la sílice las ventajas que puede proporcionar el que posean coeficiente de dilatación negativo por encima de su temperatura de inversión, viene contrarrestado por la brusca dilatación que se ha producido en ellas, pero existen compuestos en los cuales este valor negativo se mantiene a lo largo de intervalos térmicos lo suficientemente dilatados para que los efectos sean dignos de tenerse en cuenta técnicamente. Nos referimos concretamente a los silicoaluminatos de litio.

Entre los numerosos silicoaluminatos de litio citaremos únicamente la eucryptita $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, la espodumena $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ y la petalita $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$, ya que existiendo dentro del sistema ternario áreas completas de formación de compuestos de dilatación térmica negativa, la cuestión merece un estudio a fondo que no es de este lugar.

La estructura de la β -eucryptita fue establecida por Winkler (4), y es muy semejante a la del cuarzo de alta temperatura si se considera la ordenación atómica según el eje *c* en ambos minerales. Winkler obtuvo bipirámides exagonales de eucryptita de alta temperatura, en las cuales los iones Al y Si ocupan los lugares reticulares que ocupa el ion Si en el cuarzo, y los pequeños iones litio se acomodan en los canales de la estructura. En lugar de simples capas alternantes de átomos de Si y de O, como en el cuarzo, se tiene la secuencia O, Li + Al, O, Si, O, Li + Al, O, Si, etc... El espaciado de estas capas es prácticamente el mismo que el espaciado de las capas silicio-oxígeno en el cuarzo de alta temperatura.

Es digno de hacerse notar que existen tres cuerpos, el cuarzo, la eucryptita y el berilo que poseen una estructura exagonal en anillo con canales que van paralelos al eje *c* y en los cuales la dilatación, al aumentar la temperatura, es mucho más pequeña en esta dirección que perpendicularmente a ella.

La β -espodumena se comporta de forma semejante a la β -eucryptita. La petalita posee también una dilatación térmica negativa y no sobrepasa su longitud

original hasta que la temperatura llega a ser superior a 730°C . La curva de dilatación tiene un mínimo a unos 420°C de $-0,011\%$, habiendo demostrado E. J. Smoke (5) que la adición de petalita puede eliminar la brusca dilatación térmica que presenta el cuarzo al pasar de la forma de baja a la forma de alta.

La dilatación de un cristal es el resultado de las dilataciones producidas en las diferentes direcciones reticulares y, como es lógico, la dilatación de piezas formadas por cristales anisótropos será intermedia entre las extremas de la red, prescindiendo de otros factores que puedan influir sobre ella.

En la figura 6 puede verse la dilatación de la β -eucryptita según las direc-

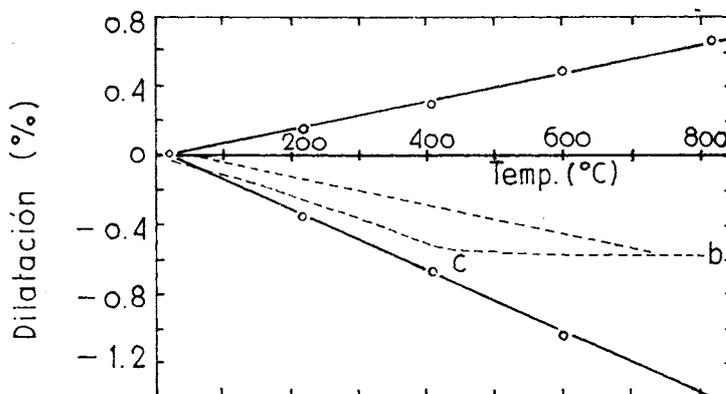


FIG. 6.—Dilatación de la eucryptita (12).

ciones de los ejes. Paralelamente al eje c la dilatación es fuertemente negativa; perpendicularmente a él, según el eje a , la dilatación es positiva en un cristal aislado. La línea de puntos indica la dilatación de un agregado a temperaturas ascendentes y a temperaturas descendentes.

La figura 7 constituye un ejemplo clarísimo de la importancia que sobre la dilatación de una pieza tienen los cuerpos que la componen. En ella están representadas las curvas de dilatación-contracción de una serie de ladrillos del sistema sílice-alúmina, en los cuales puede apreciarse la dilatación correspondiente a la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ de la cristobalita que contienen. Esta dilatación predomina en los superduty, en los "convencional" y en los ladrillos de hornos de coque. Es menos predominante en los ladrillos semi-silíceos y puede aparecer incluso en algunos ladrillos de fire-clay, dependiendo esta aparición del tratamiento de calefacción y de enfriamiento. En estos ensayos, las *fire-clay* utilizadas en ambos ladrillos de este tipo fueron parecidas, pero recibieron diferente tratamiento térmico. El ladrillo que tiene menor dilatación pudo apreciarse por rayos X que contenía mullita, con pequeñas cantidades de cristobalita y de

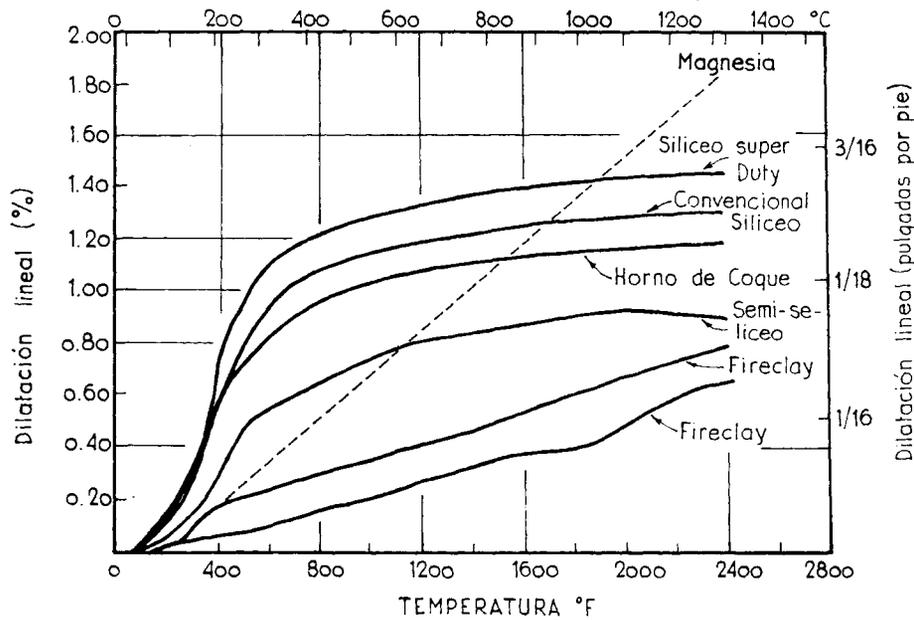


FIG. 7.—Dilatación técnica de ladrillos refractarios (13).

vidrio. El otro ladrillo de *fire-clay* se vio que contenía aproximadamente la misma cantidad de mullita que el anterior, pero tenía un contenido mayor en cristobalita y menor en vidrio. (En el ensayo se han utilizado ladrillos de $1 \times 1 \times 7$ pulgadas y una velocidad de calentamiento de 200°F/h .)

En este tipo de ladrillos se puede ver también claramente la importancia que puede tener la dilatometría para comprobar si una pieza está suficientemente transformada y cuál es la temperatura máxima de utilización a este respecto. En la figura 8 están representadas las dilataciones de ladrillos del mismo fabricante, pero de diferentes calidades, de los utilizados en las bóvedas de hornos para vidrio. En ella puede apreciarse la temperatura real a la cual han sido cocidos. Los ladrillos 1 y 2 están totalmente transformados. El ladrillo 4 debe contener aún alguna cantidad de cuarzo sin transformar, el cual, a 1.450° sufre bruscamente la transformación en cristobalita, dando lugar a la brusca dilatación que puede apreciarse, limitando por tanto su temperatura de utilización. El ladrillo 3 contiene aún algo de cuarzo sin transformar.

En este caso la dilatometría permitiría la elección de refractarios, especialmente para la puesta en marcha del horno si éste ha de utilizarse a elevadas temperaturas.

En la esperanza de poder controlar los fenómenos que se producen durante

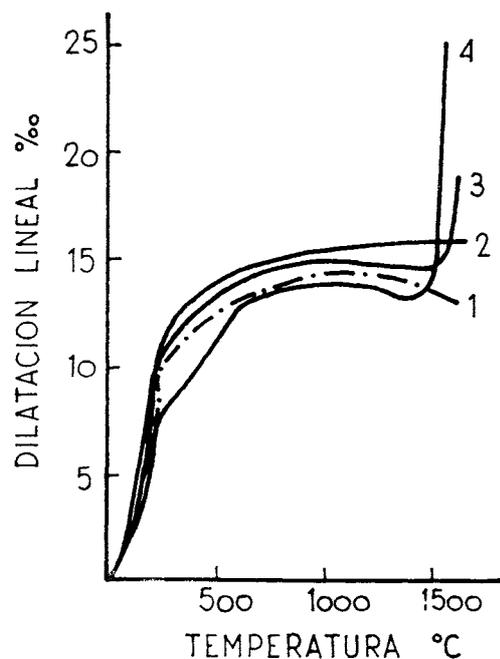


FIG. 8.—Dilatación de ladrillos silíceos (14).

la fabricación y la cocción de productos cerámicos, ha existido siempre una corriente de investigadores y técnicos que han tratado de establecer las relaciones posibles entre dichos fenómenos y la composición de las materias primas cerámicas y de las pastas. Uno de los factores de importancia en la obtención de las piezas producidas a partir de materiales que pierden agua reticular al aumentar la temperatura a la cual se encuentran sometidos, es la contracción que dicho fenómeno produce y las dilataciones propias de la reorganización estructural.

Ya en 1932 existían trabajos verdaderamente serios a este respecto, entre los cuales pueden citarse los de Steger, que fueron continuados en años posteriores y que, juntamente con los de Salmang, Zwetsch, Rittgen, etc..., han puesto de manifiesto la existencia de algunas inflexiones características en las curvas de dilatación, contracción de arcillas y caolines de diferentes tipos al ser calentados hasta temperaturas de unos 1.100° C.

Sin entrar a considerar las opiniones existentes sobre las transformaciones de estos cuerpos al aumentar la temperatura, podemos suponer con Rittgen (6) que los puntos fundamentales que hay que tener en cuenta en una curva de dilatación-contracción de un material de tipo caolinítico son los siguientes:

1. Dilatación hasta el primer punto de inflexión a unos 450-550° C, tempe-

ratura a la cual se produce un fuerte acercamiento de las partículas a causa de la eliminación del agua de hidratación de la caolinita.

2. Contracción entre 550° y 890° C. Formación de metacaolinita.
3. Contracción entre 890° y 950° C producida por la descomposición de la metacaolinita y formación de γ -alúmina.
4. Contracción a partir de 950° C.—Reacción de la γ -alúmina con la sílice amorfa producida por la descomposición de la metacaolinita.
5. Fuerte contracción a partir de unos 1.050° C.—Fuerte mullitización.

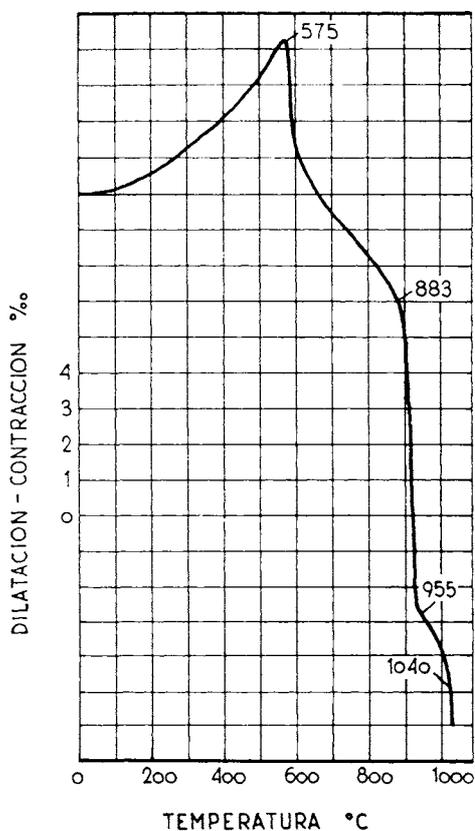


FIG. 9.—Dilatación de un caolín típico (15)

La figura 9 presenta la dilatación de un caolín que posee una curva de dilatación-contracción bastante característica.

La cuestión, sin embargo, no se presenta tan sencilla como a primera vista parece, ya que existen multitud de factores que determinan la forma de estas

curvas y que se suman al fenómeno relativamente sencillo de la pérdida de agua y formación de nuevas fases. Entre estos factores quizás sea el más importante el que los caolines y arcillas utilizados en cerámica constituyen un complejo mineralógico formado, entre otros, por los denominados minerales de la arcilla, micas (preferentemente la muscovita), cuarzo, feldespatos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, etc... Todos pueden sufrir, y de hecho sufren, variaciones de volumen, al variar la temperatura, que aparecen más o menos claramente reflejadas en las curvas de dilatación-contracción de la arcilla o del caolín en cuestión.

Para llegar realmente a la caracterización de un caolín o de una arcilla basándose en estos procesos, podrían seguirse dos caminos:

a) Conseguir muestras puras de los distintos minerales que pueden formar una materia prima cerámica, y estudiar y caracterizar las curvas de dilatación-contracción que producen.

b) Tomar arcillas o caolines de utilización técnica, estudiar las curvas que producen en bruto, lavados y cocidos a distintas temperaturas; estudiar por otros métodos sus composiciones mineralógicas y tratar de establecer relaciones entre ambos resultados.

Ambos procedimientos son largos y, teniendo en cuenta que existen además numerosos factores determinantes de variaciones cuantitativas de los tramos de dilatación-contracción y aún a veces de la variación de la temperatura a la cual se producen las inflexiones, podemos explicarnos la gran cantidad de tentativas que se han llevado a cabo en ambos sentidos.

Puede llegarse por este camino a la identificación de la composición mineralógica de estas materias primas y de la formación de nuevas fases, no siendo tampoco escasas las tentativas que se han efectuado para llegar a una identificación cuantitativa de ellas.

La preparación de las probetas de ensayo influye notablemente sobre la forma de estas curvas, debido a las variaciones de textura que pueden producirse. Hay que contar con la influencia de los factores siguientes: contenido en humedad del material durante el moldeo, variación de la presión en el caso del prensado, orientación de las partículas y diferencias de tamaño de grano. Puede tenerse en cuenta algunas veces también la diferente porosidad.

La cantidad de agua que contiene una probeta de una arcilla o de un caolín influye algunas veces sobre la forma de la curva de dilatación-contracción, habiéndose observado, en algunos casos, contracciones anómalas alrededor de 200° C producidas por esta causa, anomalías que desaparecen normalmente si las probetas se han desecado previamente a 100° C.

A. Zwetsch (7) ha demostrado la influencia que en algunos casos tiene la orientación de las partículas sobre la forma de estas curvas apareciendo notables diferencias si la dilatación se mide paralelamente al plano de orientación o si se mide perpendicularmente a él.

En la figura 10 podemos apreciar que en un caolín constituido, según el autor,

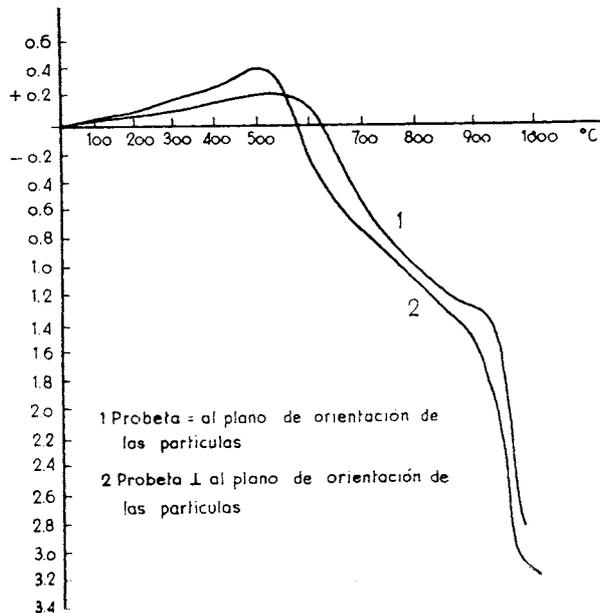


FIG. 10.—Dilatación de un caolín (7).

por un 86 % de caolinita, las curvas de dilatación-contracción obtenidas en las condiciones anteriormente indicadas, aunque no sufren variación en sus tramos esenciales, la experimentan en sus valores cuantitativos.

En la figura 11 correspondiente a una arcilla íltica, pueden observarse en la probeta cuya dilatación se ha medido paralelamente al plano de orientación de las laminillas, una fuerte dilatación correspondiente a la ilita, que alcanza su máximo alrededor de 650° C; mientras que en la probeta cuya dilatación se ha medido perpendicularmente al plano de orientación de las partículas, aparece una fuerte anomalía a unos 200°, y presenta un hábito completamente diferente del que presenta la obtenida en dirección paralela a la de orientación de las partículas.

En la figura 12, correspondiente a una arcilla con un fuerte contenido en mica puede apreciarse la influencia que dicho mineral ejerce sobre la curva de

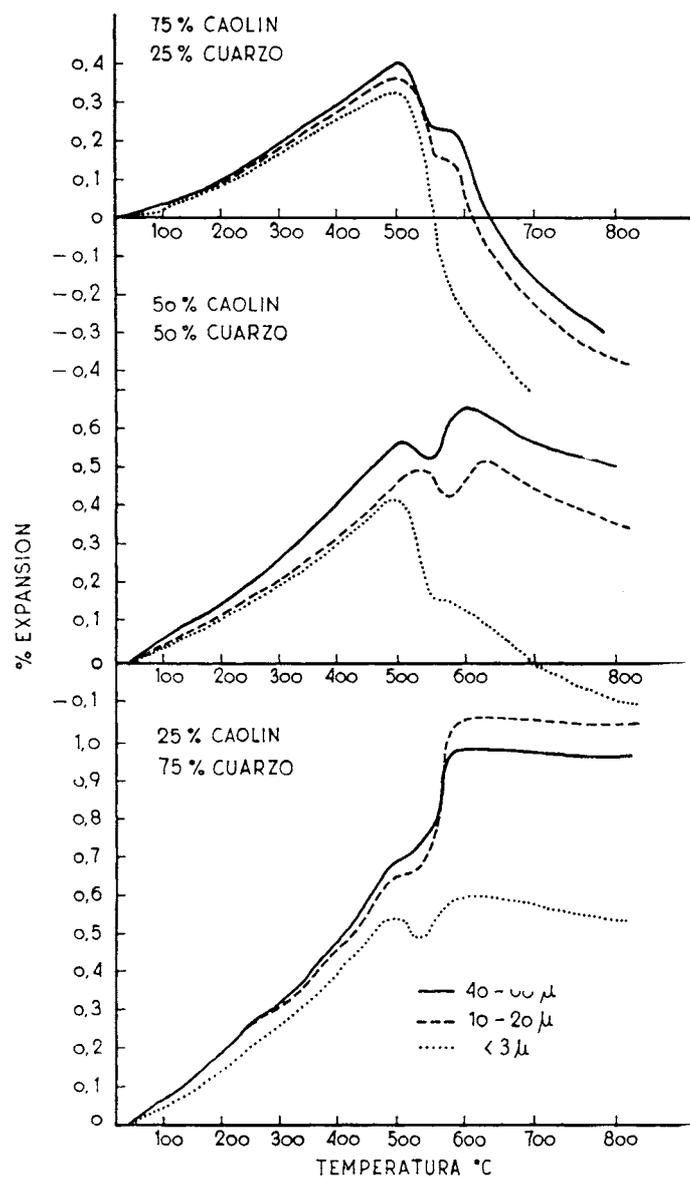


FIG. 13.—Dilatación de un caolín con diferentes contenidos en cuarzo (16).

dilatación-contracción de la caolinita, y la influencia de la orientación de las partículas.

Estas consideraciones pueden explicar quizás los fenómenos tan conocidos en la práctica cerámica como son las diferencias de contracción sufridas por una pieza obtenida por extrusión, en la dirección de la extrusión o en dirección perpendicular a ella, o bien en una pieza obtenida por colaje, en el sentido horizontal o en el sentido vertical.

En la figura 13 se aprecia conjuntamente la influencia de la cantidad relativa de los componentes, en este caso concreto se trata de un caolín mezclado con distintas proporciones de cuarzo, y la influencia del tamaño de grano de uno de dichos componentes. Se ve claramente que en las curvas correspondientes a contenidos en cuarzo de menor tamaño de grano, el bucle se aplana haciéndose menos notable el efecto de este mineral y parece ser que puede incluso llegar a desaparecer en algunos casos, siempre que el cuarzo se encuentre en forma de grano muy fino y que las muestras contengan una cantidad menor del 50 % de cuarzo.

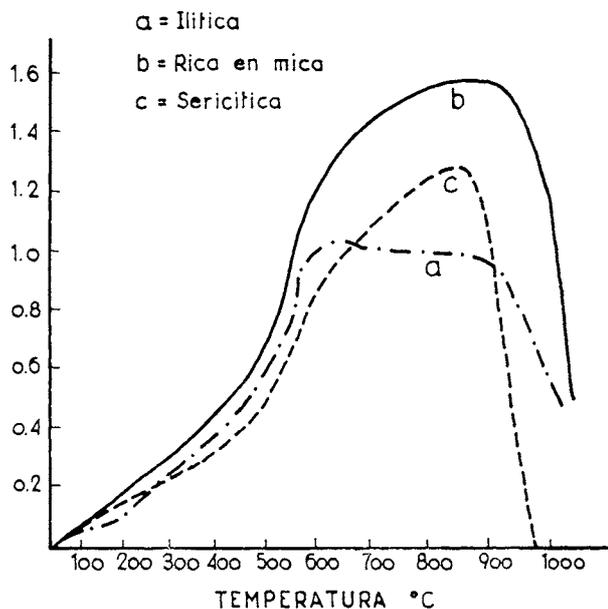


FIG. 14.—Dilatación de arcillas que contienen minerales micáceos (17).

La figura 14 representa las curvas de dilatación-contracción correspondientes a tres arcillas que contienen minerales del grupo ilita-mica. Como puede verse, el hábito de las curvas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 550° C

950° C es completamente diferente en los tres casos e indica la posibilidad que existe de reconocer aproximadamente el tipo de arcilla que se maneje en un momento dado, por utilización de la dilatometría.

En todas estas curvas puede apreciarse la influencia de los minerales constituyentes sobre la forma de la curva.

Como ejemplo de un caso semejante tomaremos la curva de dilatación-constracción de una marga caliza (fig. 15). Se trata en este caso de una arcilla íltica

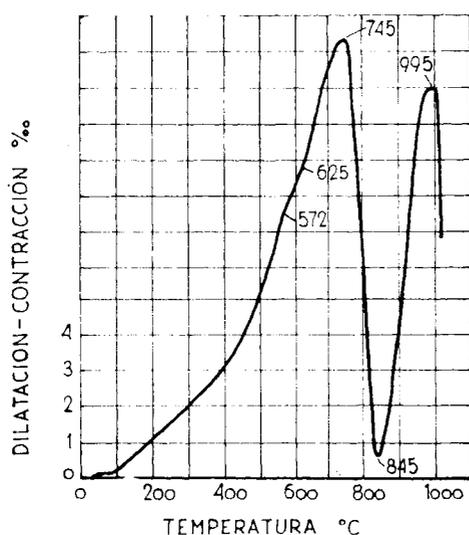


FIG. 15.—Dilatación de una marga caliza (15).

calcárea con un elevado contenido en carbonato. En la curva puede apreciarse un aumento grande de la dilatación, en el tramo correspondiente a la dilatación del cuarzo, seguido por una violenta contracción debida al desprendimiento de CO_2 , y que una vez terminada ésta, se produce de nuevo una fuerte dilatación que, juntamente con la anterior contracción, son propias del carbonato cálcico.

INFLUENCIA DE LA TEXTURA

Hemos apuntado más arriba que la textura de una probeta puede influir sobre su dilatación. Por lo tanto puede influir la porosidad. Munier pudo observar a este respecto que los bizcochos de fayenza, que generalmente son muy porosos, no presentan la dilatación que habría de esperarse de su contenido en cuarzo al aumentar su temperatura, dándole al fenómeno el nombre de “desaparición del cuarzo”, que ha sido observado también por otros investigadores en ladrillos silíceos y en los cuales, en ciertas ocasiones la dilatometría no permi-

te poner en evidencia con certeza la transformación cuarzo-cristobalita producida en la muestra.

Este fenómeno se ha tratado de interpretar de la siguiente forma: Si suponemos una masa formada por una serie de granos de diferentes tamaños y con contactos más o menos extensos entre sí, una variación de temperatura puede dar lugar a que los granos se deslicen unos sobre otros rellenando los poros o produciéndolos de nuevo, sin que las variaciones de volumen correspondan realmente a las sufridas por dichos granos. Cuanto menor es la cantidad de huecos existentes, más se acerca la dilatación total de la masa a la que verdaderamente corresponde a sus componentes. El caso contrario y extremo sería el de una pieza formada por una masa compacta en la cual se encontrasen incluidos los posibles poros, en cuyo caso una variación de temperatura ha de dar lugar a una variación de volumen producido por el sólido sin que los poros intervengan para nada en el fenómeno.

Sin embargo, sobre esta cuestión no existe uniformidad de criterio, abundando las opiniones tanto a favor como en contra de la influencia de la porosidad de la pieza sobre la dilatación de la misma.

Está más generalizada la opinión de que la presión de moldeo sí que influye sobre la dilatación de los materiales cerámicos. Concretamente Salmang afirma que la dilatación de la magnesita se reduce al aumentar la presión de moldeo (8).

IV. Consideraciones finales.

En una pieza que posee dilatación térmica positiva, un aumento de temperatura trae como consecuencia que la superficie se halle en estado de compresión. Como la resistencia a la compresión de la mayoría de las composiciones cerámicas es elevada, las piezas raramente fallan al calentar. Al someter la muestra a un brusco enfriamiento, tal como es necesario en muchos procesos, la superficie se encuentra sometida a tracción, a causa de los gradientes térmicos que en ella pueden producirse. Si, como suele ser el caso, la conductividad es pequeña, como la resistencia a la tracción es baja, las piezas pueden romperse con mayor facilidad.

Por lo tanto, cuanto menor sea la dilatación térmica, menores serán las tensiones que se produzcan al enfriar.

De todo lo que llevamos expuesto se deduce que el campo de trabajo sobre este tema es muy grande y que se va dilatando cada día más, a medida que van aumentando el número y el tipo de materiales cerámicos por un lado y se van perfeccionando los aparatos de medida por otro.

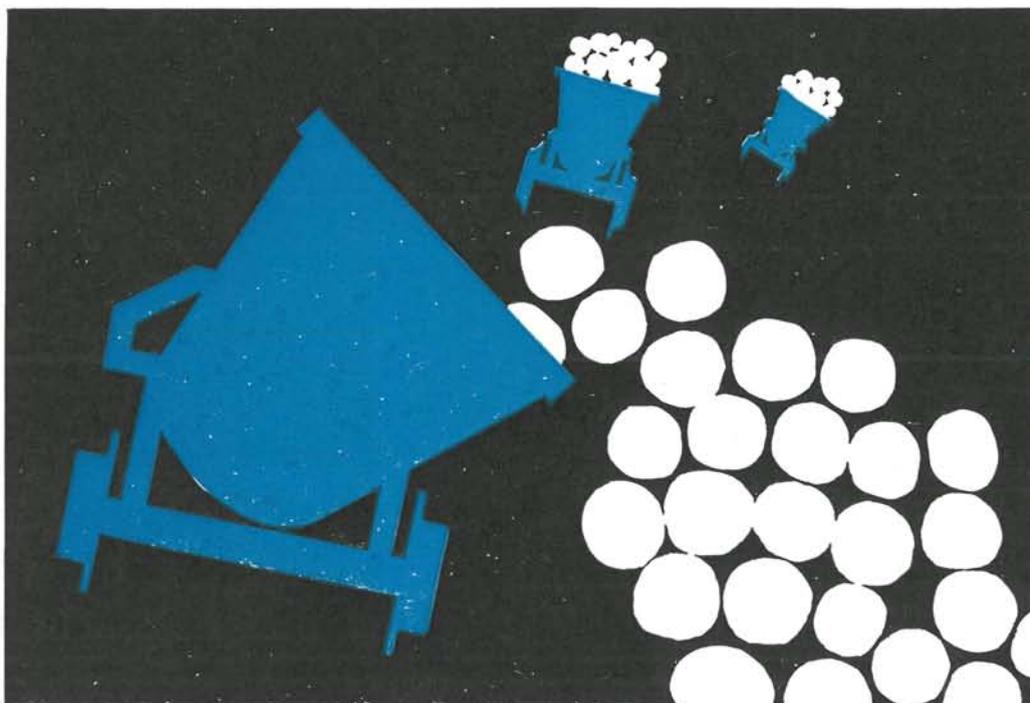
No hay que olvidar que, si bien los dilatómetros no reproducen exactamente

las condiciones de cocción de una pieza, y por lo tanto no pueden darnos una imagen exacta de los fenómenos que tienen lugar en los hornos de fabricación en general, o en los hornos de utilización de los productos en el caso particular de los refractarios, sí pueden darnos una idea de los momentos peligrosos en un proceso de cocción de una masa cerámica, de la importancia de la formación de determinados compuestos en un refractario, de la existencia de determinadas reacciones durante la cocción, del ajuste posible entre una pasta cerámica y un vidriado, de la duración en servicio o del fallo de ciertos productos, etc... y que bien manejados los datos que a partir de las medidas dilatométricas pueden extraerse, se llegan a evitar muchas molestias y quebraderos de cabeza.

BIBLIOGRAFIA

1. F. J. CLEMENTS: "The thermal properties of ceramic products". *Ceramic A. Symposium*. A. T. Green H. Stewart. Stoke-on-Trent 687 (1953).
2. R. B. SOSMAN: "The phases of silica". Rutgers University Press. New Brunswick, New Jersey, 1964.
3. O. W. FLÖRKE: "Über die Hoch-Tief-Umwandlung und die thermische Ausdehnung von Cristobalit". *Ber. Dtsch. Keram. Gesell.*, 33 [10], 319-321 (1956).
4. H. G. F. WINKLER: "Synthesis and crystal structure of eucryptite, SiAlSiO_4 ". *Acta Cryst.*, 1, 27-34 (1948).
5. "Foote Mineral Company Technical Data". *Bulletin* 301. Mayo (1957).
6. A. RITTGEN: "Das Dilatometer und seine Anwendung in der keramischen Industrie". *Ber. Dtsch. Keram. Gesell.*, 29 [5], 143-158 (1952).
7. A. ZWETSCH: "Ausdehnungen an Kaolin und Tonen parallel und senkrecht zur Blätchenebene". *Trans. VIII Inter. Ceram. Congr. Copenhagen*, 317-327 (1962).
8. H. SALMANG, K. SCHNITZLER: "Einfluss der Herstellungsbedingungen von Magnesitsteinen auf ihre Eigenschaften". *Ber. Dtsch. Keram. Gesell.*, 14 [2], 61-84 (1933).
9. A. SEARLE, R. W. GRIMSHAW: "The chemistry and physics of clays and other ceramic materials". London. Ernest Venn Limited (1959).
10. A. A. BAUDRAN: "Dilatometre absolu enregistreur à haute temperature en atmosphère controlée". *Journée d'études de l'industrie céramique (1958) de l'association belge pour favoriser l'étude des verres et des composés silicieux*.
11. H. E. SCHWIETE, C. METZGER: "Ausdehnungsmessungen an Feuerfesen-baustoffen bis zu hohen Temperaturen". *Ber. Dtsch. Keram. Gesell.*, 41 [5], 334-341 (1964).
12. F. H. GILLERY: "E. A. Bush Thermal contraction of β eucryptite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) by X ray and dilatometer methods". *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42 [4], 175-177 (1959).
13. E. RUH, R. W. WALLACE: "Thermal expansion of refractory bricks". *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 42 [2], 52-56 (1963).
14. L. LECRIVAIN: "Untersuchung der Volumenbeständigkeit von Rohstoffen und Fertigerzeugnissen mit Hilfe der Hochtemperaturdilatometrie". *Ber. Dtsch. Keram. Gesell.*, 41 [5], 337-333 (1964).
15. P. MUNIER, J. MENERET: "Identification des argiles céramiques par la dilatometrie en cru". *Bull. Soc. Franç. Céram.* [7], 6-18 (1950).
16. K. SCHÜLER, P. LINDL: IX Congrès Inter. Céram. Bruxelles, 139-148 (1964).
17. W. LENHÄUSER: "Dilatometer-Arbeiten in keramischen Bereich". *Sprech Saal*, 99 [4], 107-112 (1966).

En 12 meses hemos doblado las ventas de nuestras arcillas plásticas Hyplas



Estamos emprendiendo la producción de arcillas plásticas de bajo costo proporcionándolas un grado de consistencia del que se carecía en el pasado.

Los resultados hablan por sí mismos.

HYPLAS es más que un nombre—como están comprobando los fabricantes de azulejos y baldosas, porcelana eléctrica, porcelana sanitaria esmaltada, y loza.

¿Y Vd?

Si todavía no ha investigado las ventajosas posibilidades de HYPLAS—no hay mejor momento que éste para hacerlo.

No hay mejor momento para descubrir por qué sus competidores dependen tanto de HYPLAS. Efectivamente debe ser así, pues nosotros hemos doblado las ventas en los últimos 12 meses.

Pueden obtenerse detalles técnicos completos y asistencia solicitándolos a:



English
China
Clays
group



Snr. Jose Montelay, Apartado 10, Avenida Generalísimo 1,
Tolosa (Guipuzcoa) Tel: Tolosa 661347

Snr. Luis de Ballester, Avenida Republica Argentina 189,
Barcelona 6. Tel: Barcelona 2472650

English China Clays Sales Co. Ltd. Casa Central: John Keay House, St. Austell, Cornwall, Inglaterra.

EMBIX®



● corindón
aglomerado con EMBIX

● **EMBIX** (fosfato de aluminio y cromo)
es un aglomerante especial
para productos refratarios

● **EMBIX** confiere elevada resistencia
al ataque por escoria y al
choque térmico

● **EMBIX** es fabricado bajo licencia y
vendido en España por



● mullita electrofundida
aglomerada con EMBIX

ECESA

APARTADO 720-VALENCIA-

