

Curso 1995/96
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS

JOSÉ MIGUEL CÁCERES ALVARADO

**Obtención de fibras de vidrio
a partir de rocas volcánicas canarias
y su posible aplicación
como material aislante y de refuerzo**

Directores

**MARÍA LUISA TEJEDOR SALGUERO
JESÚS M.^a RINCÓN LÓPEZ
JOSÉ ENRIQUE GARCÍA HERNÁNDEZ**



SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS
Serie Tesis Doctorales

A Margarita.

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

La actividad investigadora, como muchos otros ámbitos de la vida, no se entiende actualmente sino es como una labor de equipo. Es por tanto de justicia expresar mi más sincera gratitud a todos aquellos que han contribuido a que este proyecto se haga realidad.

A mis directores, Dña. María Luisa Tejedor Salguero, D. Jesús M^a Rincón López y D. José Enrique García Hernández, por depositar su confianza, y paciencia, en mí para la realización de este proyecto, así como por toda la ayuda y apoyo recibido. Igualmente por sus valiosas sugerencias y fructíferas discusiones que han contribuido de forma decisiva a mi formación científica y humana.

A los directores del Departamento de Edafología durante este periodo, Dres. D. Juan Coello y D. José Manuel Hernández, por permitirme desarrollar esta labor en dicho centro con todo tipo de facilidades. Deseo también expresar mi gratitud a todo el personal del Departamento por su compañerismo y ayuda durante todo este tiempo, que espero se prolongue.

A Margarita, porque gracias a tu confianza decisiva hemos podido sacar adelante esta empresa, y al trabajo que le has dedicado.

A Jesús Notario, Isidro Arteaga y Ricardo Díaz por los buenos momentos que hemos pasado, y pasaremos, juntos, sin desmerecer en ningún caso su valiosa asistencia científica y humana, así como la ayuda prestada *a pie de laboratorio*. Es magnífico trabajar en un grupo así.

A toda mi familia por su confianza y ánimo, con una mención especial a mi hermana Mercedes por su impagable esfuerzo en la tediosa corrección lingüística de los borradores y en la implacable búsqueda de la "letra saltada".

A Juan Carlos Pérez Arencibia, por meterme el *gusanillo* de esto de fundir rocas.

A Pío Callejas, por introducirme en la tecnología de los vidrios y cerámicos, por su entrega en documentarme y formarme, y por los estupendos momentos pasados juntos. Es un *lujo* contar contigo.

A Juan Jesús Rodríguez Albornoz, por su inestimable ayuda en la obtención de fibra, en los experimentos de corrosión alcalina y probetas de cemento, así como en la medida de las propiedades mecánicas de las fibras.

Al Instituto de Cerámica y Vidrio, por la colaboración prestada y la buena acogida de su personal. Agradezco en particular a los componentes del taller de mecánica en el montaje del dispositivo de fibrado, y a los Dr. D. Juan y Fausto Rubio por su ayuda en las medidas de resistencia mecánica de las fibras. Un recuerdo especial a Íñigo, Nina, Enrique, Eduardo Sanz y José Ramón Jurado.

Al Dr. D. José Antonio Rodríguez Losada, del Departamento de Edafología y Geología de esta Universidad, por su ayuda en el estudio petrográfico de las materias primas. A los Dres. Antonio Rodríguez y Carmen Arbelo, del mismo Dpto., por las facilidades prestadas en los estudios por microscopía electrónica y absorción atómica, respectivamente, y por supuesto a Antonio Padrón por el tremendo trabajo realizado en ambos casos.

A D. Alejandro Corrales, de Fisons Instruments, a D. Stefan Uhlig, de Siemens Analytical, y a D. Jesús del Álamo, de Izasa, por su cooperación en la realización de los análisis químicos por XRF, así como a los laboratorios correspondientes: ARL, Siemens y Oxford Instruments.

Al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto E. Torroja del CSIC (Sr. E. Menéndez), al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Valencia-Campus Burjassot (Sres. Tomás Montán, Agustín Tato y Pilar Gómez), y al Servicio de Microscopía del Instituto de Ciencias Medioambientales del CSIC en Madrid, por permitirnos emplear sus medios en los estudios de microscopía electrónica de barrido.

A Reforplast S.L. (D. Ricardo Cómez Hdez.) y a la firma Panda (D. Ignacio García Hernández) por facilitarnos las muestras de fibra tipo E y fibra CEM-FIL, respectivamente, así como valiosa información sobre esos materiales. A la empresa Cementos Archipiélago, de Santa Cruz de Tenerife, por proporcionarnos desinteresadamente el cemento tipo Portland.

Al Laboratorio del Colegio de Arquitectos de Santa Cruz de Tenerife (COAC), por dejarnos usar tan amablemente sus instalaciones para los experimentos con probetas de cemento y fibras.

A la empresa ICINCO, S.A., y a su gerente D. Javier Velasco, por las facilidades prestadas para compaginar el trabajo con la realización de la Tesis.

Seguramente habré olvidado a más de uno, pero ha sido sin intención.

A todos, muchas gracias.

La Laguna, septiembre de 1995.

Este trabajo ha sido realizado con la ayuda de una beca de Formación de Personal Investigador del Subprograma General de Promoción del Conocimiento, del Ministerio de Educación y Ciencia.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	VII
OBJETIVOS	IX
I. INTRODUCCIÓN.	1
1. PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LAS FIBRAS.	2
2. FIBRAS INORGÁNICAS NATURALES.	5
3. FIBRAS INORGÁNICAS SINTÉTICAS.	7
4. FIBRAS DE VIDRIO.	11
4.1. El concepto de vidrio.	11
4.2. Materias primas para la fabricación de vidrios.	13
4.2.1. Vitrificantes	13
4.2.2. Fundentes	14
4.2.3. Estabilizantes	16
4.2.4. Componentes secundarios	17
4.3. Historia, composición y clasificación de las fibras de vidrio.	18
4.4. Procedimientos de fabricación.	21
4.5. Aplicaciones.	27
4.5.1. Materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio.	27
4.5.1.1. Materiales compuestos de fibras largas.	28
4.5.1.2. Materiales compuestos de fibras cortas.	28
4.5.1.3. Polímeros reforzados con fibras.	29
4.5.1.4. Cemento reforzado con fibras.	30
4.5.2. Aislamiento térmico.	33
4.5.3. Aislamiento acústico.	36
5. LANA MINERAL.	38
5.1. Terminología.	38
5.2. Antecedentes.	38
5.3. Proceso de fabricación.	41
5.3.1. Materias primas, fusión y fibrado.	41
5.3.1.1. Industria de lana de rocas y escorias.	41
5.3.1.2. Industria de lana de vidrio.	44
5.3.2. Otras áreas del proceso.	45
5.4. Aplicaciones.	46
5.5. Uso de basaltos en la fabricación de lana mineral.	47

	Pág.
II. MATERIALES Y MÉTODOS	49
1. MATERIAS PRIMAS	51
1.1. Selección de las materias primas	51
1.2. Métodos y técnicas de caracterización de las materias primas	53
1.2.1. Análisis total	53
1.2.2. Difracción de Rayos X	53
1.2.3. Microscopía Óptica	53
1.2.4. Determinación de las curvas de viscosidad	53
2. OBTENCIÓN DE LAS FIBRAS	56
2.1. Diseño del mecanismo de fibrado	56
2.2. Métodos y técnicas de caracterización de las fibras	58
2.2.1. Análisis Químico	58
2.2.2. Análisis Microestructural y Microanalítico	59
2.2.3. Difracción de Rayos X	59
2.2.4. Análisis Térmico Diferencial	59
2.2.5. Resistencia mecánica a la tracción	60
3. ENSAYOS DE TRATAMIENTO TÉRMICO	60
4. ENSAYOS DE CORROSIÓN ALCALINA	61
4.1. Microscopía Electrónica de Barrido	62
4.2. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X	62
5. ENSAYOS DE CORROSIÓN ALCALINA CON TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO DE LAS FIBRAS	63
6. PROBETAS DE CEMENTO REFORZADO CON FIBRAS	64
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS	69
1.1 Análisis Químico total	69
1.2. Análisis Mineralógico	71
1.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	71
1.2.2. Petrografía	75
1.3. Curvas de Viscosidad	79
1.4. Aptitud de las rocas muestreadas para su fibrado	87
2. CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS OBTENIDAS	89
2.1. Análisis Químico de las fibras	90
2.2. Análisis Estructural	92
2.3. Difracción de Rayos X (DRX)	96
2.4. Análisis Térmico Diferencial (ATD)	97
2.5. Propiedades mecánicas	100
3. COMPARACIÓN CON ALGUNAS FIBRAS COMERCIALES	101
4. ENSAYOS DE TRATAMIENTO TÉRMICO	105
4.1. Estudio por Difracción de Rayos X	108
4.2. Estudio por Microscopía Electrónica de Barrido	118

	Pág.
5 . ENSAYOS DE CORROSIÓN ALCALINA	121
5.1. Tratamiento con NaOH 1N	124
5.1.1. Pérdida en peso	124
5.1.2. Análisis Químico de las soluciones de lavado	127
5.1.3. Estudio superficial de las fibras mediante XPS	140
5.1.4. Caracterización por MEB/EDX	143
5.1.4.1. Efecto del lavado con ácido acético	143
5.1.4.2. Efecto del tratamiento a tiempos prolongados	147
5.2. Tratamiento con Ca(OH) ₂ saturado	151
5.2.1. Pérdida en peso	151
5.2.2. Análisis químico de las soluciones de lavado	152
5.2.3. Estudio superficial de las fibras mediante XPS	158
5.2.4. Caracterización por MEB/EDX	161
5.2.4.1. Efecto del lavado con acético	161
5.2.4.2. Efecto del tratamiento para tiempos prolongados	165
6. ENSAYOS DE CORROSIÓN ALCALINA CON TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO DE LAS FIBRAS	169
6.1. Estudio por MEB/EDX del tratamiento térmico previo	171
6.2. Tratamiento con NaOH 1N	175
6.2.1. Análisis químico de las soluciones de lavado	175
6.2.2. Estudio microestructural por MEB	180
6.3. Tratamiento con Ca(OH) ₂ saturado	183
6.3.1. Análisis químico de las soluciones de lavado	183
6.3.2. Estudio microestructural por MEB	186
7. DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA FLEXIÓN DE PROBETAS DE CEMENTO CON FIBRAS	189
 IV. CONCLUSIONES	 193
 V. REFERENCIAS	 200
 ÍNDICE DE FIGURAS. LÁMINAS Y TABLAS	 211

RESUMEN

Los materiales obtenidos a partir de rocas y escorias industriales revisten gran interés tecnológico, tanto por su estudio en laboratorio como por su producción a escala industrial. Una vía de aprovechamiento de estas materias primas es la preparación de piezas sólidas siguiendo un proceso vitrocerámico, que consiste en la cristalización controlada de un vidrio, mediante tratamiento térmico. Estos productos se emplean eficazmente en pavimentos, recubrimientos y conducciones. Otra alternativa es la elaboración de fibras en forma de "algodón" o "lana", a partir, como en el caso anterior, del material fundido. Se emplean extensamente como aislante térmico y acústico, y tienen igualmente posibilidades como material de refuerzo.

Las rocas basálticas son idóneas para estos fines por su baja temperatura de fusión (en torno a 1300°C) respecto a otras rocas, su relativa homogeneidad química y mineralógica, y su gran disponibilidad en el mundo. Canarias es la región española con mayor abundancia de basaltos y otras rocas volcánicas, susceptibles igualmente de emplearse con estos propósitos, en contraste con la total carencia de materias primas para elaborar otros materiales: cerámicos, polímeros o metales. Además, el desarrollo industrial de esta Comunidad es muy escaso y se hace necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de riqueza. Todo ello configura un marco que incita a investigar en las posibilidades de estas rocas en la obtención de materiales como los citados.

En los últimos años se han realizado diversos estudios sobre el empleo de las materias primas canarias (y también peninsulares) en la obtención de materiales cerámicos y vitrocerámicos. En el presente trabajo se pretende investigar la viabilidad de las rocas volcánicas canarias para la producción de fibras de vidrio, más concretamente lana de roca, y su posible aplicación como material aislante térmico-acústico y de refuerzo. Se ha estructurado en tres etapas:

- Caracterización y selección de las materias primas (rocas volcánicas de la isla de Tenerife).
- Diseño y construcción de un dispositivo para la producción de fibra de vidrio discontinua corta ("lana") a escala de laboratorio.
- Caracterización de la fibra obtenida, determinando sus propiedades estructurales, químicas y térmicas, para poder establecer sus posibilidades de uso como material aislante térmico-acústico y de refuerzo.

Los resultados demuestran que la producción de fibras de vidrio a partir de rocas volcánicas canarias es factible, y que sus propiedades son comparables a las de la lana de roca que se comercializa actualmente.

OBJETIVOS

La lana mineral es un entramado de fibras cortas elaborada a partir de rocas, escorias o composiciones sintéticas similares a los vidrios comerciales, que se usa principalmente en aislamiento térmico y acústico. Tiene también otras prometedoras aplicaciones como refuerzo en materiales compuestos o, en el caso de la lana de roca, como sustrato de suelo artificial. Su principal atractivo frente a otros materiales similares es su bajo costo.

En el presente trabajo se pretende estudiar la viabilidad de algunas rocas volcánicas de la isla de Tenerife para la obtención de lana mineral, y se plantea con los siguientes objetivos:

- Establecer los criterios de selección de la materia prima que ofrezca las mejores condiciones para su fibrado.

- Obtener lana mineral a escala de laboratorio, bien de las rocas sin ningún tipo de aditivo, o bien mezclándolas con sustancias que aumenten el rendimiento del proceso, en calidad y cantidad de fibra.

- Determinar las propiedades estructurales de las fibras, en función del material de partida y las condiciones de fibrado.

- Establecer las aptitudes de la lana de roca obtenida, para su aplicación en aislamiento térmico y acústico, teniendo como referencia los productos ya establecidos comercialmente a tal efecto.

- Estudiar las posibilidades de estas fibras para el refuerzo de cemento tipo Portland, a través de su resistencia química al medio alcalino.

Todo ello, con un propósito más ambicioso, encaminado a sentar las bases de una posible producción industrial de lana de roca en Canarias.

INTRODUCCIÓN

Las fibras forman parte del mundo que nos rodea. Podemos encontrarlas en nuestro pelo, en los tejidos de la ropa que usamos o en el aislamiento de los edificios. Desde la antigüedad el hombre ha sabido sacar partido de las fibras naturales; cabe mencionar la paja o el pelo mezclados con el barro para hacer adobe, la fibra de lino en los tejidos o los asbestos por su *mágica* resistencia al fuego. Pero fue a partir de la revolución industrial cuando se incrementó el uso de las fibras inorgánicas naturales y sintéticas. Los asbestos se han utilizado extensamente en diversas aplicaciones, como, por ejemplo, aislante térmico, material ignífugo o refuerzo de cementos. La fibra óptica ha sustituido al hilo de cobre en los cables telefónicos intercontinentales, y las de carbono y grafito permiten obtener materiales compuestos (*composites*) con gran resistencia mecánica y térmica, empleados ampliamente en la industria de la construcción (elementos arquitectónicos), en la industria aeroespacial y en distintas aplicaciones: equipamiento deportivo, carrocerías de automóviles de competición, cuadros de bicicletas, cascos de barcos, etc.

El término *fibra* se aplicó originalmente a sustancias de origen biológico como el algodón o la fibra muscular. Actualmente cualquier pequeña pieza con forma alargada y sección suficientemente fina puede denominarse fibra, con independencia de su origen o composición. Sin embargo, a pesar de ser fácilmente reconocibles por su aspecto, no existe una definición científica precisa para las fibras, salvo aquella relativa a sus dimensiones: "*materiales con una relación entre su longitud y grosor mayor o igual que diez*" (SKINNER et al., 1988). Dicha relación se conoce como *factor de apariencia*. El *Diccionario de la Real Academia Española, 1992*, define textualmente fibra bajo tres acepciones: *como cada uno de los filamentos que entran en la composición de los tejidos orgánicos vegetales o animales, como cada uno de los filamentos que presentan en su textura algunos minerales, como el amianto, y como el filamento obtenido por procedimiento químico, y de principal uso en la industria textil*. También incluye el concepto de fibra óptica. Así pues, la primera acepción está relacionada con el concepto original referido al aspecto biológico, la segunda con las fibras minerales naturales, y la tercera con las fibras sintéticas.

Las composiciones de las fibras son muy diversas y su naturaleza puede ser tanto orgánica como inorgánica. La procedencia puede ser natural o sintética, y presentan una organización estructural amorfa o cristalina.

1. PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LAS FIBRAS.

Antes de entrar a enumerar los diferentes tipos de fibras, métodos de obtención y aplicaciones, resulta conveniente conocer las propiedades características de este tipo de materiales: estructurales, mecánicas, químicas y térmicas. Son la tarjeta de identidad del material y permiten la selección del más adecuado para cada aplicación.

Propiedades estructurales: diámetro, longitud, densidad y contenido en infibrados o granalla

Propiedades mecánicas: resistencia a la tracción y módulo de Young o de elasticidad.

La **resistencia a la tracción** nos indica la carga máxima que soporta la fibra, sin romperse, cuando se somete a un esfuerzo de alargamiento en la dirección de su eje. Se expresa en unidades de presión. En el caso de las fibras de vidrio, su valor depende de forma crítica del estado de la superficie (grietas, irregularidades, muescas, etc.), hasta tal punto que, con el tiempo, pueden perder entre 2/3 y 1/3 del valor inicial para la fibra recién conformada (*RAMOS CARPIO y DE MARÍA, 1988*).

El **módulo de Young** evalúa el comportamiento elástico del material. Cuando un cuerpo se somete a un esfuerzo, sufre una deformación; se dice que el comportamiento es elástico si, al cesar la fuerza aplicada, el cuerpo recupera su forma inicial, mientras que si la deformación es permanente el comportamiento es plástico (*FERNÁNDEZ NAVARRO, 1985*). Los cuerpos elásticos cumplen la ley de Hooke, que establece una relación lineal entre la tensión, o fuerza por unidad de superficie, y la deformación producida:

$$\sigma = M \epsilon \quad (1)$$

donde σ es la tensión aplicada, ϵ es la deformación y M es el módulo de elasticidad, que se expresa en unidades de presión y depende del tipo de esfuerzo aplicado:

Tracción: módulo de Young (E).

Torsión: módulo de torsión o cizalladura (G).

Compresión: módulo de compresión (K).

El módulo de elasticidad es característico de cada material. De la expresión (1) se puede deducir que, a igualdad de tensión (σ), según disminuye el módulo de elasticidad (M), la deformación (ϵ) aumenta. Así pues, cuanto menor es el módulo de elasticidad de un material, más elástico es éste, para una tensión dada; es decir, mayor será la deformación producida, con la capacidad de recuperar la forma inicial una vez cese el esfuerzo. En el caso concreto del esfuerzo de tracción de una fibra, la deformación (ϵ) viene dada por el cociente entre el alargamiento (a) y la longitud inicial (l_0):

$$\epsilon = \frac{a}{l_0} \quad (2)$$

Cuando se aplica una tensión de tracción creciente, muchos materiales presentan un comportamiento elástico que cumple la ley de Hooke para valores pequeños de la fuerza aplicada, pero, a partir de una tensión determinada, pasan a un comportamiento de tipo plástico en el que la deformación aumenta en mayor medida que la tensión. Así se llega a un máximo en el que se produce la rotura por desgarramiento. Los metales son un ejemplo típico de este tipo de materiales.

En la **figura 1** se representan las curvas tensión-deformación para un metal, un vidrio y un plástico. Un material se considera frágil cuando se fractura por tracción sin presentar deformación plástica, como ocurre en los vidrios. En el caso contrario se dice dúctil. Para el vidrio común el valor de E (la pendiente de la curva $\sigma - \epsilon$) es aproximadamente $7 \times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$, cercano al de los metales. Esto quiere decir que presenta deformaciones elásticas relativamente pequeñas a bajas cargas, aunque ligeramente

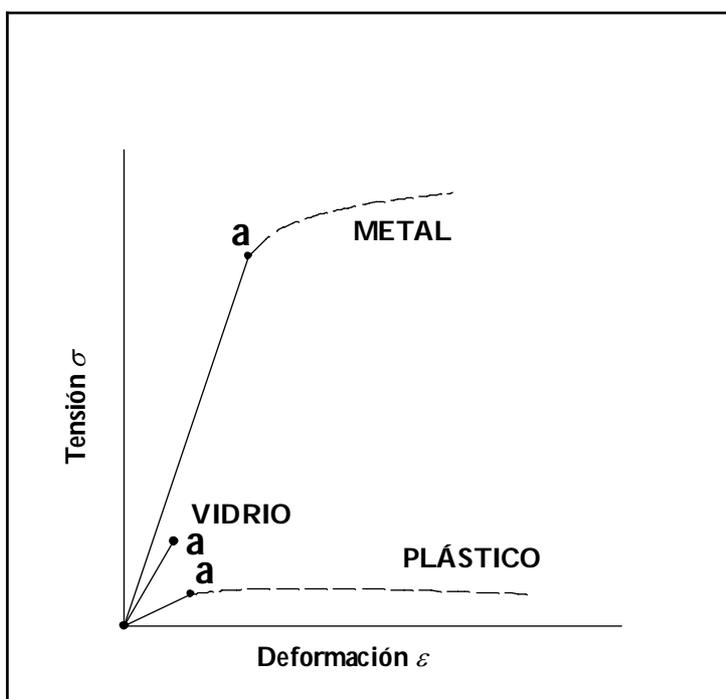


Figura 1. Curvas tensión-deformación para diferentes materiales. Hasta el punto "a" el comportamiento es elástico. Fuente: MARÍ, 1982.

superiores a las de un metal en las mismas condiciones. Sin embargo, la observación cotidiana muestra que el límite de rotura de un vidrio está muy por debajo del de un metal y que, antes de romperse, no se observa una deformación apreciable. Este comportamiento es consecuencia de las características superficiales del objeto de vidrio. Así pues, la utilidad del módulo de elasticidad, en la práctica, es relativa y resulta difícil predecir teóricamente el comportamiento mecánico del vidrio. Por esta razón, hoy en día, para materiales masivos (no fibrosos), se está generalizando el uso de las medidas de microdureza Vickers y Knopp, así como la tenacidad de fractura (K_{IC}), para conocer más a fondo el comportamiento mecánico de un material.

Propiedades químicas: resistencia a la corrosión por agua, ácidos y álcalis.

Las fibras se emplean fundamentalmente como aislamiento o para reforzar otros materiales; por ello las condiciones ambientales de humedad y de pH, así como el entorno químico de la matriz que refuerzan, pueden degradarlas. Así pues, es necesario conocer el comportamiento de las fibras frente al ambiente químico, para poder establecer sus condiciones de uso.

Propiedades térmicas: temperatura máxima de trabajo.

La temperatura máxima de trabajo es aquella por encima de la cual las fibras pierden sus propiedades, principalmente las mecánicas.

2. FIBRAS INORGÁNICAS NATURALES.

Los asbestos son el grupo más representativo de este tipo de fibras. Bajo esta denominación se engloban varios silicatos que se encuentran de manera natural en forma de fibras. Durante las últimas décadas se han explotado seis minerales como asbestos (*SKINNER et al., 1988*):

Grupo serpentina:

-crisotilo

Grupo anfíbol:

-tremolita

-actinolita

-antofilita

-grunerita

-riebeckita

Estos minerales, normalmente fibrosos, pueden encontrarse también en forma de cristales masivos. Los asbestos de anfíboles se conocen también como *amiantos*, término que ocasionalmente se ha empleado para referirse a todos los asbestos.

Los asbestos se conocen desde cuatrocientos años A.C., y a finales del siglo XVII ya estaban ampliamente difundidos. La producción masiva con fines industriales y comerciales comienza a partir de 1870. De las aproximadamente 300,000 toneladas producidas en 1900 se pasará 100 millones en 1980, de las que un 90% correspondían a crisotilo, reduciéndose la producción hasta 4.3 millones de toneladas en 1984. Los principales países productores son Canadá (región de Quebec), África del Sur y Rusia (Los Urales). En España los podemos encontrar en La Coruña (cabo Ortegal), Oviedo (Cangas de Onís), Burgos (Valle de Mena, Puerto del Infante) y en diversas provincias andaluzas (*Diccionario Rioduero de Geología y Mineralogía, 1974*).

Los asbestos se caracterizan por tener un diámetro menor de 5 Fm, alta resistencia a la tracción, gran estabilidad química y por ser incombustibles, lo que ha determinado su uso en numerosas aplicaciones, como, por ejemplo:

- ' Material ignífugo.
- ' Aislamiento térmico.
- ' Refuerzo de cementos.
- ' Tamiz para la filtración de productos químicos y de petróleo.
- ' Material de fricción (pastillas de frenos en automoción).

Los asbestos son **altamente cancerígenos** (WAGNER, 1965; WAGNER et al., 1960 y 1974; GOLBERINE, 1995) y han recibido la clasificación I por el *Centro Internacional para la Investigación del Cáncer*, 1987. Esto ha supuesto importantes restricciones en su uso (*Organización Mundial de la Salud*, 1989), incluso la prohibición en determinados países, lo cual explica el fuerte receso en su producción a partir de mediados de los años ochenta. La inhalación de estas partículas fibrosas causa daños en el aparato respiratorio que pueden derivar en cáncer de pulmón o de pleura (SKINNER et al., 1988). Hay una patología definida como *asbestosis*, enfermedad crónica de pulmón caracterizada por una *fibrosis* intersticial difusa, generalmente asociada con fibrosis o calcificación de pleura. En estados avanzados se produce hipertensión pulmonar, con el consiguiente riesgo de parada cardiaca. Los problemas sanitarios derivados de su uso, así como el carácter limitado de sus yacimientos, ha propiciado una amplia búsqueda de sustitutos sintéticos para los asbestos. Estas fibras minerales manufacturadas por el hombre, conocidas en inglés por las siglas MMMF (*Man Made Mineral Fibers*), no han quedado exentas de sospecha acerca de su toxicidad, al concluirse que su morfología fibrosa es la causa principal de posibles daños en el organismo (*Centro Internacional para la Investigación del Cáncer*, 1988; BROWN et al., 1991).

Además de los asbestos, existen otros muchos aluminosilicatos con aspecto fibroso, como son los de cadena simple y doble, que por su propia estructura tienen tendencia a formar fibras. Piroxenos como la enstatita, piroxenoides como la wollastonita, y aluminosilicatos de cadena doble como la sillimanita, son algunos ejemplos. También se han encontrado micas, como la moscovita, y zeolitas, como la mordenita y erionita, con aspecto fibroso.

3. FIBRAS INORGÁNICAS SINTÉTICAS.

Entre las fibras inorgánicas sintéticas, las de vidrio son, históricamente, las más utilizadas. En su mayor parte se trata de composiciones basadas en silicatos, similares a las de los vidrios convencionales. Este tipo de fibras se tratará en el siguiente apartado. Igualmente pueden obtenerse a partir de mezclas de SiO_2 y Al_2O_3 , de rocas y escorias, así como de composiciones no silíceas como las fibras de carbono. Se usan principalmente como aislantes y para producir materiales compuestos, que son en la actualidad el campo de mayor expansión de las fibras inorgánicas sintéticas. Las restantes fibras inorgánicas son total o parcialmente cristalinas, y algunas monocristalinas.

Si bien la búsqueda de fibras que reemplacen a los asbestos como materiales refractarios ha propiciado el estudio de nuevas composiciones, su mayor desarrollo está relacionado con la industria aeroespacial. Los aviones y las naves espaciales han de soportar condiciones de trabajo extremas. Así, por ejemplo, la lanzadera o transbordador espacial en su entrada a la atmósfera alcanza temperaturas de hasta 1465°C en la zona frontal. Esto exige (RINCÓN, 1985) materiales con :

- ' Alta resistencia mecánica.
- ' Capacidad para soportar temperaturas extremas.
- ' Alta resistencia a la abrasión y a la corrosión.
- ' Facilidad de moldeo.
- ' Baja densidad, para que las piezas sean ligeras.

Ningún grupo singular de materiales satisface estos requerimientos, por lo que se recurre a **materiales compuestos**, también conocidos por el término inglés *composites*. Se definen como aquellos "*materiales creados a partir de dos o más fases o compuestos, físicamente distintos y separables mecánicamente*" (HULL, 1987). En esta denominación genérica tienen cabida tanto materiales naturales como la madera, el bambú, los huesos y el tejido muscular, junto a productos elaborados, caso del hormigón o el hormigón armado (cuantitativamente el *composite* más empleado).

El término *composite* abarca igualmente a los **materiales reforzados con fibras**. El objetivo es conseguir un producto de alto rendimiento, cuyas propiedades sean superiores a la suma de las de sus componentes, en este caso una matriz masiva y las fibras. Prácticamente cualquier material podría ser empleado como matriz: metal, cerámica, plástico, cemento, papel, madera, etc. Para cumplir las exigencias de la industria aeroespacial se han obtenido nuevas fibras, basadas en boro, SiC, Si₃N₄ y otras composiciones. Son ligeras, de elevada resistencia mecánica y alto módulo de elasticidad; mezcladas con matrices metálicas, cerámicas y plásticas han producido materiales con las propiedades requeridas (COOKE, 1997). Su coste es elevado, aunque menor que el de otros materiales con propiedades similares como las superaleaciones. Se obtienen por diversos métodos: centrifugado, soplado o arrollamiento en rodillos del material fundido; y también por reacciones químicas, como es el caso de las fibras de SiC.

En la **tabla 1** se recogen los puntos de fusión y temperaturas máximas de trabajo, en atmósfera oxidante y no oxidante, para diversas fibras inorgánicas sintéticas. La temperatura de trabajo es especialmente alta para las fibras de SiC. En la **tabla 2** se presentan las características y propiedades mecánicas de diferentes fibras.

Tabla 1. Puntos de fusión y temperaturas máximas de trabajo para diversas fibras inorgánicas sintéticas, según MILLER, 1984.

Tipo de fibra	Punto de fusión (°C)	Temperatura máxima de uso (°C)	
		Atmósfera oxidante	Atmósfera no oxidante
B	1260	560	1200
SiO ₂	1660	1060	1060
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1760	1300	1300
Si ₃ N ₄	1900	1300	1800
Al ₂ O ₃	2040	1540	1600
ZrO ₂	2650	1650	1650
SiC	2690	1800	1800
C	3650	400	2500

Un tipo especial de fibras que está alcanzando gran relevancia en alta tecnología son las denominadas *whiskers*. Se trata de fibras microcristalinas con diámetros menores de 25 Fm, libres de fisuras e imperfecciones, y con valores de resistencia a la tracción y módulos de elasticidad muy altos (COOKE, 1991; SKINNER *et al.*, 1988). Para producir *whiskers* se han usado múltiples composiciones: óxidos metálicos, carburos, haluros y nitruros, si bien los de SiC son los de mayor interés comercial.

Se obtienen básicamente por dos mecanismos: en el primero la fibra crece por acumulación en un extremo de los átomos que la forman; en el segundo el material precursor migra a la base de la fibra y la hace crecer desde el sustrato.

Basados en estos dos mecanismos han surgido numerosos métodos para producir *whiskers*. Quizá los más difundidos son los basados en la condensación de vapor, como el VLS (*vapor-liquid-solid*); un vapor de composición adecuada condensa sucesivamente en el sustrato y produce el crecimiento de la fibra. Las magníficas propiedades mecánicas de los *whiskers*, muy superiores a las fibras convencionales usadas en refuerzo (**tabla 2**), los convierten en candidatos potenciales para la obtención de *composites* con alta resistencia mecánica. Como desventajas hay que citar su alto coste y la dificultad para incorporarlos a las matrices.

Tabla 2. Propiedades típicas de algunas fibras, extraída de HANNANT, 1978; GEOGHEGAN, 1987, y BIRCHALL, 1989.

Fibra	Composición	Diámetro (Fm)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a tracción (MN/m ²)	Módulo de Young (GN/m ²)
Asbesto (crisotilo)	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0.02-30	2.55	200-1800	164
Vidrio tipo E		8-10	2.54	2200-3500*	72
Vidrio tipo AR	SiO ₂ -ZrO ₂	12.5	2.60	1900	62
Basalto		11-13	2.6-3	2200-2800	75-90
Nextel 440 (3M)	70% Al ₂ O ₃ / 28% SiO ₂ / 2% B ₂ O ₃	11	2.7	1720	220
FF (Dupont)	99.9% Al ₂ O ₃	20	3.9	>1450	380
Nicalon (Nippon)	SiC/C/SiO ₂	10	2.6	2750	190
Kevlar 49 (Dupont)	Aramida	10	1.45	2700-4000	130
SiC	SiC		4.1	2100	511
-SiC (whisker)	SiC		3.15	7-35x10 ³	620
Grafito (whisker)	C		2.25	21x10 ³	980
Celulosa			1.2	300-500	10
Nailon		>4	1.14	750-900	Hasta 4**
Polipropileno		100-200	0.9	400	Hasta 8**
Acero inox.		10-330	7.86	2100	160

*2200 es el valor típico, mientras que 3500 es para fibras recién estiradas.

**Dependientes de la velocidad de estiramiento.

4. FIBRAS DE VIDRIO.

El término *fibra de vidrio* se aplica mayoritariamente a fibras cuya composición es similar a la de los vidrios convencionales tipo silicato, quedando al margen otras fibras de estructura amorfa como las de carbono.

4.1. EL CONCEPTO DE VIDRIO.

El vidrio se puede considerar como un sólido no cristalino, es decir, un sólido cuyos elementos constituyentes (átomos, iones o moléculas) no están dispuestos con una ordenación geométrica y una periodicidad de largo alcance en las tres direcciones del espacio, formando una red perfectamente definida (*FERNÁNDEZ NAVARRO, 1985*). Al enfriar un líquido cabe esperar que, superado el punto de fusión-solidificación, las unidades que lo integran se ordenen con regularidad geométrica y originen un cristal. En los vidrios este ordenamiento no se produce, y las unidades se disponen de una forma irregular resultando una estructura distorsionada. Así pues, se trata de las mismas unidades estructurales, que presentan cierto orden de corto alcance, pero sin llegar a la organización de largo alcance característica de los cristales. Este estado vítreo se consigue enfriando el líquido con suficiente rapidez para que no aparezcan cristales, por lo que se denomina igualmente líquido subenfriado. En el caso de los metales, se pueden obtener en estado vítreo enfriando súbitamente gotas del metal fundido, por aplastamiento entre dos placas (*splat quenching*).

Al pasar de un líquido a un sólido cristalino se produce una discontinuidad de volumen originada por la contracción. En el caso de un vidrio, el volumen disminuye paulatinamente sin cambios bruscos, mientras la viscosidad aumenta de forma progresiva hasta alcanzar valores tan elevados como los de un cuerpo rígido, particularidad que impide la agrupación ordenada de sus elementos constituyentes en una red cristalina. Por ello se suele hablar de los vidrios como líquidos de viscosidad muy alta.

Este comportamiento está representado en la **figura 2**. La curva ABCD corresponde a la formación de un cuerpo cristalino. A medida que se enfría el líquido, su volumen va disminuyendo progresivamente (línea AB), hasta llegar a la temperatura de fusión T_L , en que

sobreviene la cristalización, con la consiguiente contracción de volumen (BC). A partir de ese momento, la fase cristalina se encuentra en equilibrio estable y su volumen continúa disminuyendo con el enfriamiento (CD), aunque en menor proporción que para la fase líquida (BE).

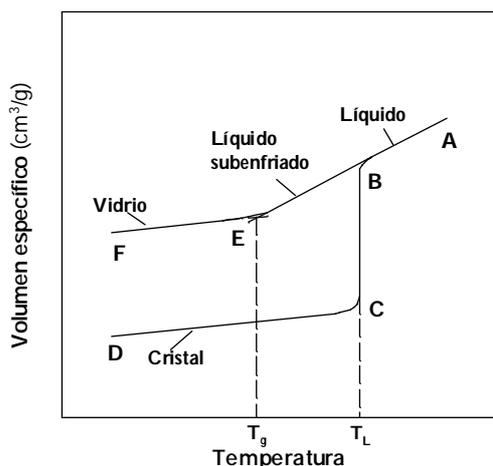


Figura 2. Curvas de enfriamiento para un vidrio y un cristal. Fuente: FDEZ. NAVARRO, 1985.

Si el enfriamiento se produce con la suficiente rapidez, es posible rebasar la temperatura de fusión sin que se origine la cristalización, obteniéndose un líquido subenfriado (ABE). No existe discontinuidad de volumen, sino que éste disminuye a medida que lo hace la temperatura, hasta llegar a una temperatura (T_g), a partir de la cual la contracción es mucho más lenta (EF), de manera similar a la de un cristal (CD). Este punto se conoce como temperatura de transformación y coincide con un fuerte aumento de la viscosidad. Desde ese

momento el cuerpo se considera en estado vítreo, aunque no alcanza un equilibrio termodinámico estable, característico del estado cristalino. Si comunicamos al sistema la energía necesaria, por ejemplo en forma de calor, se puede superar la barrera de energía libre y cristalizar el vidrio. Esta desvitricación puede realizarse de manera controlada, con lo que se consigue un material vitrocerámico, de interesantes propiedades y aplicaciones (McMILLAN, 1982).

4.2. MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACIÓN DE VIDRIOS.

Las materias primas para la fabricación de vidrios se clasifican en cuatro grupos atendiendo a sus propiedades en el proceso de fusión y a su función estructural (**Tabla 3**).

Tabla 3. Clasificación de los constituyentes de los vidrios convencionales, según *FERNÁNDEZ NAVARRO, 1989*.

Propiedades	Función estructural	Ejemplos
Vitrificantes	Formadores de vidrio o de red	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅
Fundentes	Modificadores de red. Favorecen la formación del vidrio, disminuyendo la temperatura de fusión y facilitando su elaboración.	Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O
Estabilizantes	Modificadores de red.	CaO, MgO, BaO
	Actúan en un papel intermedio entre los formadores y los modificadores.	Al ₂ O ₃ , PbO, ZnO
Componentes secundarios	Afinantes, colorantes, etc.	As ₂ O ₃ , NaF, CaF ₂

4.2.1. Vitrificantes.

Son los óxidos formadores de la red del vidrio y que, por tanto, le confieren sus características y denominación genérica (vidrios de silicato, de fosfato, de borosilicato, etc.). Los principales óxidos que entran en la composición de los vidrios industriales son: SiO₂, B₂O₃ y P₂O₅.

La **silíce** (SiO₂) es el vitrificante más empleado; supone entre el 50 y el 80 % en peso de la composición final de los vidrios en los que interviene. El SiO₂ constituye la red de los vidrios de silicato formando una estructura continua de tetraedros de SiO₄, unidos entre sí por sus vértices oxigenados. Al incrementar el contenido en silíce aumentan: la resistencia mecánica, la estabilidad química, la resistividad eléctrica, la resistencia al choque térmico y la transparencia a la radiación ultravioleta, pero igualmente el vidrio requiere temperaturas de fusión y de trabajo más altas como consecuencia de la elevación del punto de reblandecimiento y de la viscosidad. El SiO₂ es el óxido más abundante de la corteza terrestre, seguido por el Al₂O₃. Las principales fuentes primarias de silíce son: el cuarzo, las cuarcitas, las arenas de cuarzo y las tierras de

infusorios¹. De todas ellas la industria vidriera usa casi exclusivamente las arenas de cuarzo, que deben cumplir ciertos requisitos en sus características mineralógicas, químicas y granulométricas para ser aceptadas.

El **óxido bórico** (B_2O_3) se usa como vitrificante pero siempre asociado con otro óxido, generalmente la sílice. Un ejemplo es la fibra de vidrio tipo E (apartado 4.3.). En el retículo vítreo, sus unidades estructurales alternan, en coordinación triangular y tetraédrica, con los tetraedros de SiO_4 . La incorporación de B_2O_3 a la composición mejora el proceso de fabricación al rebajar la temperatura de fusión, reducir la viscosidad y facilitar el afinado. Así mismo, favorece ciertas propiedades como la estabilidad química y la resistencia al choque térmico (al disminuir el coeficiente de dilatación). Son muchas las materias primas fuentes de B_2O_3 pero las más empleadas son: la colemanita ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) y la ulexita ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$). También es frecuente el uso de productos sintéticos como el ácido bórico y el borato sódico (bórax).

El **pentóxido de fósforo** (P_2O_5) ocupa el tercer lugar en importancia dentro de los formadores de red. Su aptitud para formar vidrio es magnífica, pero su aplicación industrial se restringe a algunos vidrios ópticos especiales (transparentes a la radiación UV y casi opacos a la IR), y a vidrios opales. El gran inconveniente de los vidrios de fosfato es su alta solubilidad. Las principales materias primas naturales son: el apatito [$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl,F)_2$] y la ceniza de huesos [$Ca_3(PO_4)_2$]; se usan igualmente algunos productos sintéticos: ácido ortofosfórico, pirofosfato sódico y ortofosfato de calcio, bario o aluminio. Se puede emplear también como formador de red el mineral ambligonita (fosfato de aluminio y litio) que además presenta la ventaja de aportar litio a la composición, confiriendo al vidrio original una alta tendencia a la desvitrificación que facilita la formación de vitrocerámicos (*RINCÓN y CALLEJAS, 1991*).

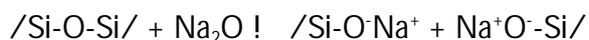
Recientemente se están experimentando nuevas familias de vidrios denominadas "de formadores mixtos" porque se utiliza conjuntamente SiO_2 y P_2O_5 en la composición, lo que les confiere mayor estabilidad frente a los vidrios de fosfato (*STOCH, 1995*).

4.2.2. Fundentes.

Los fundentes son sustancias que aportan óxidos al vidrio, principalmente alcalinos, que actúan como modificadores de red. Su papel es rebajar la temperatura de fusión para favorecer la elaboración del vidrio. Por cada molécula de fundente que se incorpora a la estructura del vidrio, se produce la rotura de un enlace Si-O-Si para poder incorporar el oxígeno adicional, de

¹Término en desuso sinónimo de diatomita, roca sedimentaria silíceas compuesta por restos de diatomeas.

manera que los dos átomos de silicio ya no quedan unidos a un mismo oxígeno, sino a dos diferentes:



Se crean así dos iones oxígeno no puente que constituyen puntos de discontinuidad en la red. A medida que aumenta la proporción del óxido fundente incorporado, la cohesión de la red disminuye, lo que provoca una disminución de la viscosidad, además de efectos no deseados como: pérdida de la resistencia mecánica y de la estabilidad química, aumento del coeficiente de dilatación térmica y de la tendencia a la desvitrificación.

El óxido alcalino más empleado como fundente es el **óxido de sodio** (Na_2O). Se trata del segundo componente, tras la sílice, en la mayoría de los vidrios industriales (12-15% en peso). El uso de materias primas naturales de este óxido es muy limitado. El cloruro sódico forma una fase fundida inmiscible con el vidrio, además de desprender vapores clorhídricos y ser fuertemente corrosivo para los materiales refractarios. El sulfato de sodio produce igualmente inmiscibilidad líquida por encima de un 2%. La trona ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$) sería ideal, pero sus yacimientos son exiguos (Estados Unidos y Kenia). Así pues, se recurre al carbonato de sodio sintético, que en términos económicos es el componente que más condiciona el coste del vidrio. Por ello se está impulsando el uso de materias primas naturales, como feldespatos y algunas rocas magmáticas, que además del sodio aportan otros componentes como el aluminio. Las condiciones composicionales son: una relación R_2O/Al_2O_3 lo mayor posible y un contenido en Fe_2O_3 muy bajo.

El **óxido de potasio** (K_2O) interviene en la composición de casi todos los vidrios en cantidades menores al 1%, salvo en algunos casos especiales: numerosos vidrios ópticos, vidrios al plomo y vidrios de Bohemia. Por su mayor radio iónico respecto del sodio, la viscosidad de los vidrios potásicos es mayor que la de los sódicos, así como su intervalo de trabajo. El K_2O disminuye la estabilidad química de los vidrios frente a los ácidos y álcalis, así como su resistencia mecánica, mientras que aumentan: la densidad, el índice de refracción y el brillo del vidrio. Como en el caso del sodio, la materia prima más empleada es el carbonato sintético.

El **óxido de litio** (Li_2O) rebaja notablemente el punto de fusión, la viscosidad, el coeficiente de dilatación térmica y la resistencia química del vidrio. Se emplea en algunos vidrios especiales para equipos de rayos X y tubos de TV, pero su principal aplicación es en la fabricación de materiales vitrocerámicos de bajo coeficiente de dilatación, como los empleados en las cocinas domésticas (*RINCÓN, 1990*). El producto químico más usado como fuente de litio es el carbonato, aunque su precio es excesivo; una fuente natural alternativa es la espodumena ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$).

4.2.3. Estabilizantes.

Funcionalmente los estabilizantes actúan compensando el efecto negativo de los fundentes, reparando, en parte, los daños reticulares causados por éstos. Estructuralmente pueden actuar como modificadores de red o como óxidos intermedios entre los formadores y los modificadores de red. Entre los primeros, los más comunes son los óxidos de elementos alcalinotérreos y, entre los segundos, los óxidos de plomo, zinc y aluminio. La carga +2 de los cationes alcalinotérreos determina su unión a dos oxígenos no puente, como los formados por los fundentes, restableciendo así la cohesión de la red.

El **óxido de calcio** (CaO) es el más empleado de todos los óxidos alcalinotérreos, siendo cuantitativamente el tercer componente de los vidrios de silicato. Generalmente se emplean los carbonatos naturales (calizas) como materias primas, aunque también es frecuente el uso de cal viva (CaO), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y anortita ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$).

El **óxido de magnesio** (MgO) refuerza la acción estabilizante del óxido de calcio. En comparación con éste, la adición de óxido de magnesio disminuye el coeficiente de dilatación térmica (con lo que aumenta la resistencia al choque térmico) y mejoran la dureza y la estabilidad química del vidrio. Pero su mayor ventaja es la de reducir el riesgo de formación de fases cristalinas, siempre que no exceda el 4-5% en peso, pues de lo contrario puede desvitrificar el vidrio con formación de diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Comúnmente la aportación de magnesio se hace en forma de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), que también proporciona calcio.

El **óxido de bario** (BaO) no es muy frecuente en los vidrios comunes, pero es un componente mayoritario de muchos vidrios ópticos y del vidrio sonoro. Su interés radica en que, dado el elevado peso atómico del ion Ba^{2+} y su alta polarizabilidad, contribuye a aumentar la densidad, la sonoridad y el índice de refracción del vidrio. El óxido de bario se introduce en la composición, preferentemente, en forma de carbonato sintético.

El **óxido de plomo** (PbO) desempeña simultáneamente las funciones de vitrificante, fundente y estabilizante del vidrio. Estructuralmente es un óxido formador de red a concentraciones elevadas, en tanto que a concentraciones bajas actúa como modificador. Los vidrios de plomo se funden fácilmente, tienen baja viscosidad y amplio intervalo de trabajo; todo ello los hace ideales para su conformación manual. Desvitrifican con dificultad y su baja dureza facilita el tallado en frío. Las características más notables que el PbO aporta al vidrio son: sonoridad, brillo, y densidad e índice de refracción mayores. Además aumenta la capacidad de absorción de los rayos X y γ . La principal fuente del PbO es el minio (Pb_3O_4), que se obtiene a partir de la galena (PbS).

El **óxido de zinc** (ZnO) es otro óxido intermedio, con efectos similares a los del óxido de plomo. Por su alto coste, no está generalizado su uso en la fabricación de vidrios convencionales, aunque es uno de los óxidos que más rebajan el coeficiente de dilatación térmica del vidrio. Sin embargo, es frecuente su empleo en *fritas* para vidriados cerámicos. Por lo general, como materia prima se usa el óxido de zinc sintético obtenido a partir de la blenda (ZnS).

El **óxido de aluminio** (Al₂O₃) puede actuar como formador de red en coordinación tetraédrica reemplazando al silicio. Su presencia en la composición del vidrio produce un aumento de la cohesión, con el consiguiente fortalecimiento estructural y mejora de las propiedades, por lo que la alúmina es uno de los estabilizantes más eficaces del vidrio. El aluminio puede adoptar igualmente coordinación octaédrica, en cuyo caso actúa como modificador de red. Para ello es necesario que el vidrio posea una cantidad suficiente de oxígenos no puente, es decir, una proporción relativamente alta de fundentes. Entre los efectos favorables de la alúmina cabe destacar la mejora de la resistencia mecánica y la estabilidad química frente a ácidos y álcalis, y entre las desventajas, el aumento de la temperatura de fusión. Su porcentaje composicional varía entre un 0.5% para el vidrio plano, un 4-12% en el vidrio de laboratorio y un 15% en la fibra de vidrio tipo E (apartado 4.3., **tabla 4**). Dada su abundancia geoquímica (el aluminio es el tercer elemento más frecuente en la corteza terrestre, tras el oxígeno y el silicio), existe una gran variedad de materias primas naturales que lo pueden proporcionar. Su elección se efectúa atendiendo a un contenido alto en óxidos alcalinos y bajo en hierro. Así los feldespatos y algunas rocas, como las fonolitas y la nefelina-sienita, son las materias primas más ventajosas. Además se usan caolines para la fabricación de la fibra de vidrio, y escorias de alto horno para la de lana de vidrio. En cambio, los hidróxidos naturales no son tan habituales por su alto contenido en hierro, en tanto que los sintéticos tienen el problema de su elevado precio.

4.2.4. Componentes secundarios.

Además de las materias primas mencionadas, existen otros componentes minoritarios, cuya presencia no es esencial para la formación del vidrio, que se añaden con fines muy específicos: afinantes, colorantes, decolorantes, fluidificantes y otros.

4.3. HISTORIA, COMPOSICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE VIDRIO.

Se tiene constancia de que las antiguas civilizaciones egipcia y fenicia obtenían, con fines ornamentales, hilos de vidrio de muy pequeño diámetro, sumergiendo una varilla metálica en un crisol que contenía vidrio fundido y retirándola rápidamente (MARÍ, 1982; *Manual de Aislamiento de Isover*, 1991). Los venecianos (siglo XV) perfeccionaron los procesos de estirado hasta lograr fibras muy delgadas que podían tejerse. La primera comunicación sobre este material se debe al físico y naturalista francés Réaumur, que en 1713 exhibió en la Academia de Ciencias de París algunos tejidos fabricados con fibra de vidrio. Posteriormente en la Exposición Colombina de Chicago, en 1893, Edward D. Libbey presentó un traje y otros artículos tejidos enteramente con hilo de vidrio; no pasó de ser una mera curiosidad, pues las fibras eran muy frágiles y poco flexibles. La fabricación a escala industrial comenzó en los años treinta y logró su difusión tras la Segunda Guerra Mundial. Las fibras de vidrio se emplean principalmente como material de reforzamiento, y como aislante térmico y acústico.

Las composiciones de las fibras de vidrio son muy variadas, y su formulación se hace atendiendo a los siguientes factores:

- Propiedades finales del producto.
- Características del sistema de fabricación y fibrado.
- Consideraciones ambientales.
- Costes de obtención, fuentes de energía y disponibilidad de materias primas.

Las distintas composiciones se designan por letras. En la **tabla 4** se recogen algunos ejemplos, junto a sus densidades y propiedades mecánicas.

Tabla 4. Composición y propiedades de algunos tipos de fibra de vidrio (en % en peso).

Tipo de fibra	A	E	R-S	C	AR
SiO ₂	72	52-56	65	65	71
Al ₂ O ₃	2	12-16	25	4	1
CaO	11	16-25	-	14	-
MgO	1	0-6	10	3	-
B ₂ O ₃	-	8-13	-	6	-
Na ₂ O/K ₂ O	14	-	-	8	12
ZrO ₂	-	-	-	-	16
Densidad (g/cm ³)	2.50	2.54	2.49	2.49	-
Resistencia a tracción (GN/m ²)	-	2.2-3.5	4.7-6.0	2.9	1.9
Módulo de Young (GN/m ²)	-	72	87-108	70	62

Tipo A: De vidrio sodo-cálcico. Es el tipo de composición empleado en vidrios convencionales como el vidrio plano, los envases, menaje, etc. Se ha aplicado también en la fabricación de fibras, pero no es tan común como el tipo E.

Tipo E: De boro-silicato. Es la fibra de vidrio más difundida y utilizada. La letra E deriva de "eléctrico", dadas sus aplicaciones en el aislamiento de conductores sometidos a altas temperaturas. Su bajo coste ha propiciado numerosas aplicaciones, tanto en la industria textil como en *composites*, en los que representa más del 90% de los materiales de reforzamiento.

Tipo R o S: Del francés *resistance* y del inglés *strength*, tienen alta resistencia mecánica, y se emplean en reforzamiento de placas de aviones, material deportivo, transportes o en las palas de helicópteros.

Tipo C: Del inglés *chemical*, este tipo de fibra se ha desarrollado para conseguir una buena resistencia química.

Tipo AR: Resistentes a los álcalis (*alkali-resistant* en inglés), estas fibras fueron desarrolladas para reforzar cementos tipo Portland. Su alto contenido en óxido de circonio les confiere una alta resistencia al ataque de los álcalis generados durante la hidratación del cemento. Los productos de cemento reforzado con estas fibras se aplican en arquitectura para recubrimientos de fachadas, paneles de cerramiento y elementos decorativos.

Cabe mencionar igualmente las fibras **tipo D** que tienen muy buenas características dieléctricas (de ahí que se denominen con la letra D). Los *composites* fabricados a partir de ellas tienen muy bajas pérdidas eléctricas y son permeables a las ondas electromagnéticas. Se utilizan en radares, ventanas electromagnéticas y circuitos impresos.

Las fibras de vidrio se pueden clasificar con arreglo a dos criterios:

-Por su longitud:

- fibras continuas o sin fin.
- fibras discontinuas largas.
- fibras discontinuas cortas.

-Por su aplicación:

- fibras textiles.
- fibras aislantes

Ambas clasificaciones están relacionadas pues las fibras textiles deben ser lo suficientemente largas como para ser tejidas. Análogamente, las fibras cortas se emplean en diferentes tipos de aislamiento, bien directamente o bien compactadas en forma de mantas o paneles. Las especificaciones para las fibras textiles en cuanto a diámetro, estructura, composición y propiedades mecánicas, son mucho más estrictas que para las aislantes.

4.4. PROCEDIMIENTOS DE FABRICACIÓN.

Todos los procesos de fabricación existentes se basan en tres principios operativos básicos: estirado, centrifugado y soplado (**tabla 5**).

Tabla 5. Procedimientos de fabricación de fibra de vidrio, según *FERNÁNDEZ NAVARRO, 1985*.

PROCEDIMIENTO	TIPO DE FIBRA	Sistema
Estirado a través de hileras	Continua	Owens-Corning
Estirado a partir de varilla	Discontinua larga	Schuller, Gossler, Roiboul
Estirado-soplado	Continua, discontinua larga y corta.	Owens-Corning, St. Gobain
Soplado	Discontinua corta	Owens
Centrifugado	Discontinua corta	Hager
Centrifugado-soplado	Discontinua corta superfina	TEL (St. Gobain)

Estirado a través de hileras.

Este procedimiento permite obtener fibra continua y es el más empleado en la fabricación de fibra textil. El vidrio se funde en un horno rectangular de aleación platino-rodio, en cuya parte inferior tiene alineados dos o más hileras de orificios (boquillas) de 1-1.5 mm. de diámetro. En total puede tener entre 100 y 800 boquillas, según el caso, cada una de las cuales da lugar a una fibra. Los hilos que surgen de los orificios se estiran y reúnen por un canal guía en un haz, tras serles aplicado un recubrimiento orgánico protector (conocido técnicamente por el término *ensimaje*); finalmente se

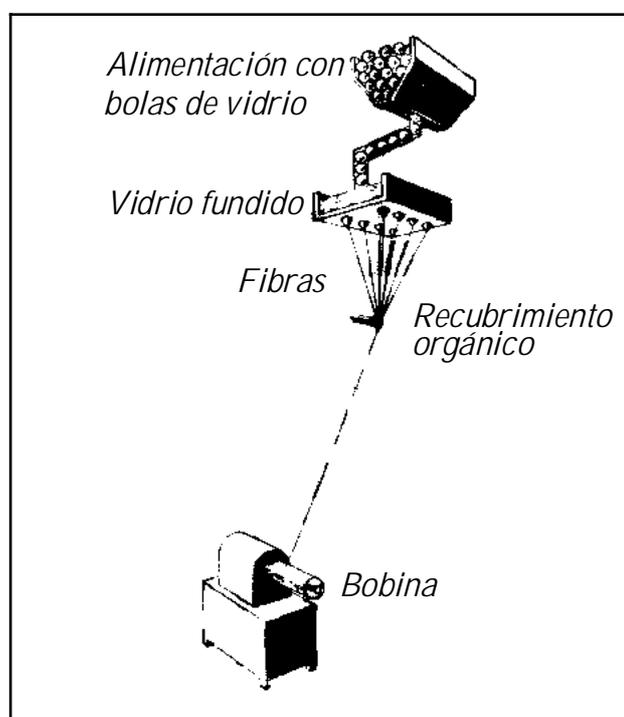


Figura 3. Estirado a través de una hilera. Fuente: *MARÍ, 1982*.

enrollan sobre una bobina (**figura 3**). La aplicación del recubrimiento permite lubricar y reducir la fricción entre los filamentos, así como facilitar la formación del haz y reducir la fragilidad de las fibras durante su manejo.

Las fibras individuales obtenidas con este método tienen entre **3 y 6 Fm de diámetro**. Es importante mantener la homogeneidad en composición y temperatura de la masa vítrea para no provocar la rotura de la fibra, por lo que el horno se alimenta de forma continua con bolas de vidrio o por goteo de vidrio fundido.

Estirado-soplado.

Este método es una variante del anterior, desarrollado por la firma Owens. Consiste en aplicar a los hilos que salen de la hilera de boquillas una corriente de vapor a baja velocidad, con lo que se consigue disminuir el diámetro de las fibras. El resto del proceso es análogo. **El diámetro del haz resultante es de 8-10 Fm y se puede reducir hasta 0.5 Fm** empleando una corriente gaseosa a gran velocidad y alta temperatura que reblandece la fibra y facilita su posterior estirado.

Estirado a partir de varilla.

Este procedimiento permite obtener fibras discontinuas largas. Su modalidad más primitiva se conoce por **sistema Schuller** y consiste en calentar una varilla de vidrio por uno de sus extremos hasta que se reblandece y gotea. El hilo que deja tras de sí la gota se estira en un tambor conformando la fibra, a la que se le añade el recubrimiento orgánico, que cumple la triple misión de protector, lubricante y aglomerante (**figura 4**). **Las fibras obtenidas tienen entre 1 y 1.5 m de**

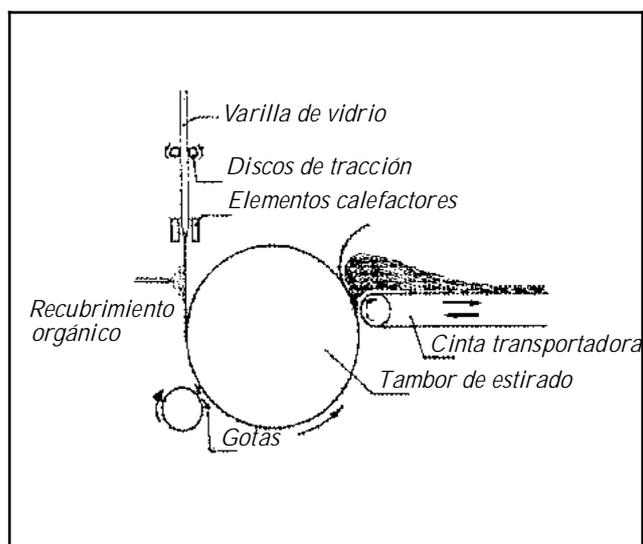


Figura 4. Estirado a partir de una varilla. Fuente: FDEZ. NAVARRO, 1985.

longitud, y entre 10 y 30 Fm de diámetro. Industrialmente se estiran a la vez más de un centenar de fibras, y su presentación final es en forma de mantas. **Las variantes de Roiboul y**

deGossler consisten en fundir el vidrio en un horno cuyo fondo tiene numerosos orificios de unos 3 mm de diámetro. El vidrio cuele a través de ellos en forma de gotas que se transforman en fibras por estiramiento en los tambores giratorios sobre los que se enrollan. **Los diámetros están comprendidos entre 15 y 25 Fm**, muy gruesos para su uso textil, por lo que estas fibras se emplean en forma de mantas como aislante térmico y acústico.

Soplado.

Se trata de un proceso adecuado para obtener fibra corta. El vidrio se funde en un pequeño horno balsa, en cuya base tiene una serie de hileras de orificios de platino-rodio de 1 a 2 mm. de diámetro. Bajo éstas y muy próximas se encuentran unas boquillas por las que se insufla un

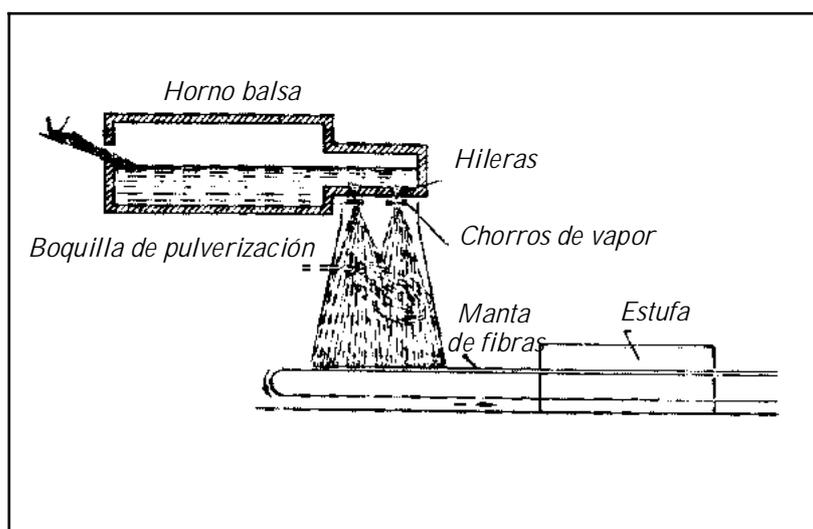


Figura 5. Obtención de fibra por soplado. Fuente: FDEZ. NAVARRO, 1985.

chorro de vapor a alta presión en la dirección del estirado. Las gotas del vidrio fundido se convierten en **pequeñas fibras de 10 cm de longitud y 7-15 Fm de diámetro**, que se recubren con un aglomerante y caen, de manera aleatoria, en el fondo de una cámara formando una manta (figura 5). Esta manta se pasa posteriormente a una estufa para su compactación y corte.

Centrifugado.

En este caso, conocido por **sistema Hager**, se deja caer un chorro de vidrio fundido en el centro de un disco refractario de paredes perforadas, que gira a unas 4000 rpm. Por efecto de la fuerza centrífuga, el vidrio es expulsado a través de los orificios en forma de gotas que al estirarse dan lugar a **las fibras, que tienen entre 15 y 30 μm de diámetro** (figura 6). Las fibras son recogidas en un colector en forma de manta. Este proceso es frecuente en España para la fabricación de lana de roca.

Centrifugado-soplado.

Este procedimiento, denominado **proceso TEL**, fue desarrollado por la firma St. Gobain en su Laboratorio de Ensayos Técnicos y combina el sistema anterior con el soplado por aire. Se aplica un chorro de gas a alta velocidad perpendicularmente al plano de centrifugación y dispuesto concéntricamente alrededor del disco giratorio (**figura 7**). Las fibras obtenidas son muy delgadas (**diámetro entre 1 y 5 μm**) y tienen muy baja variación del espesor.

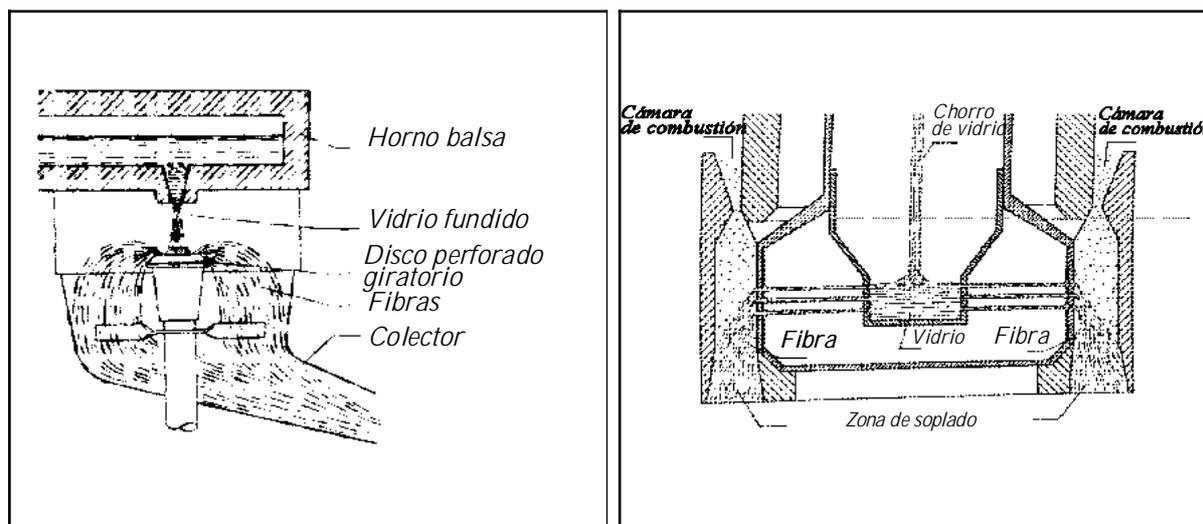


Figura 6. Centrifugado (proceso Hager). Fuente: FDEZ. NAVARRO, 1985. **Figura 7.** Proceso TEL. Fuente: FDEZ. NAVARRO, 1985.

La **figura 8** representa, de forma esquemática, el proceso completo para la obtención de fibras, concretado en el método de estirado a través de hileras, aunque es aplicable al resto. Se muestran algunas presentaciones comerciales de los productos finales, entre los que cabe destacar:

-Hilos textiles. Constan de uno o varios filamentos simples, y sirven frecuentemente como refuerzo o soporte de resinas sintéticas, betunes, micas, papel, etc.

-Bobinas o "rovings". Consisten en varias centenas de filamentos unidos en un solo haz que se emplea directamente en tejidos o cortado como refuerzo.

-Fieltros o "mats". Están formadas por fibras continuas y cortadas, unidas por un ligante. Son idóneas para el moldeo de piezas de poco espesor, tipo carcasas, al actuar como refuerzo de polímeros.

-Mantas. Son un conglomerado espeso de fibras cortas que se utilizan en aislamiento térmico y acústico.

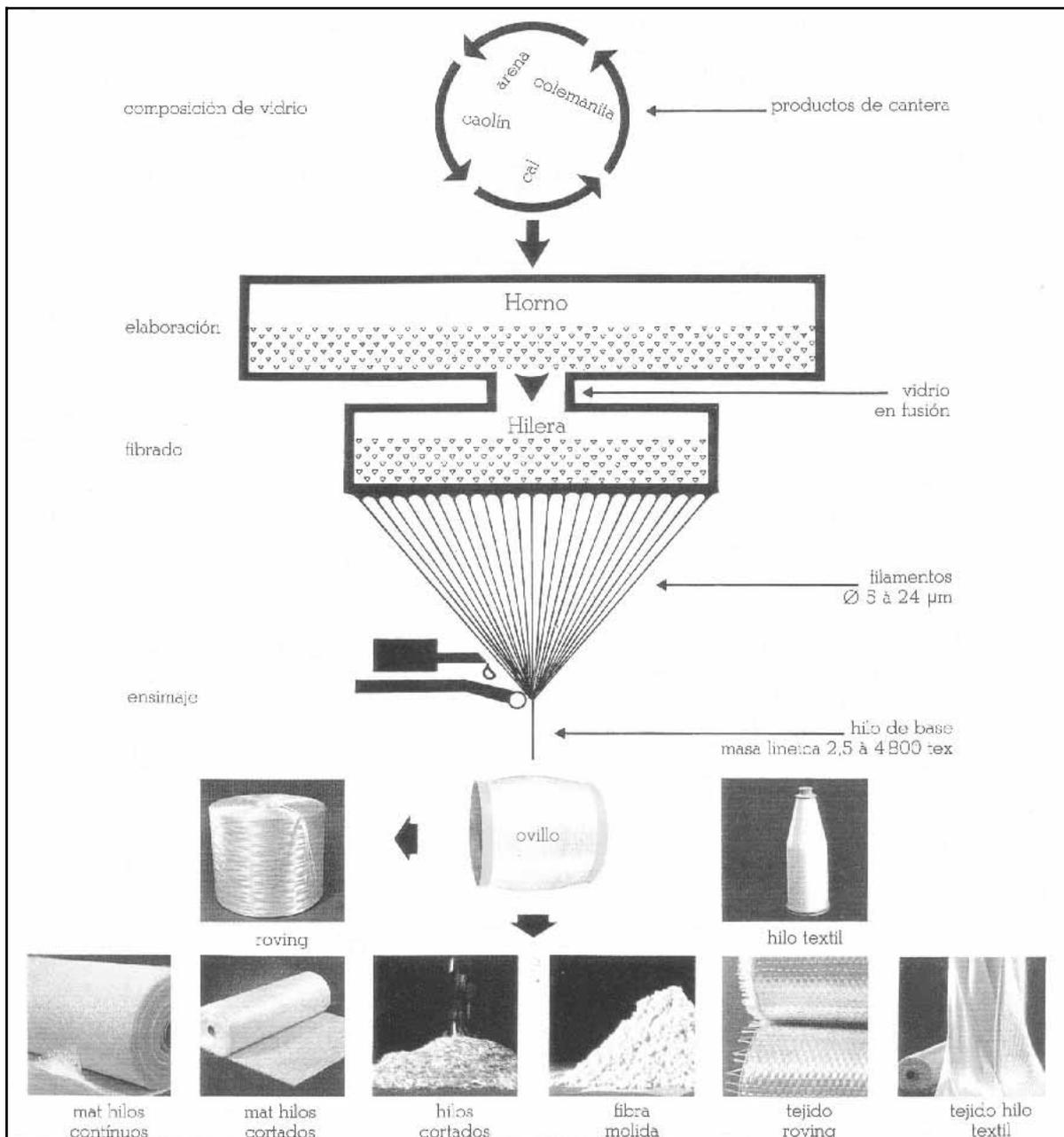


Figura 8. Esquema del proceso de fabricación de fibras por el método de estirado a través de una hilera, mostrando el aspecto final de los productos destinados a la comercialización. Fuente: Vetrotex.

Procedimientos para la fabricación de fibras ópticas.

Mención aparte merecen los métodos para obtener estas fibras, de tanta importancia en el mundo de las comunicaciones. Están compuestas por una fibra central o núcleo, de índice de refracción n_1 , recubierta por otro vidrio de menor índice de refracción, n_2 , tal que $n_2 < n_1$. La fibra central es la encargada de transmitir la radiación luminosa, mientras que la envoltura garantiza la reflexión sucesiva impidiendo su salida al exterior, lo que la convierte en una guía de onda. La luz llega al extremo de la fibra con escasas pérdidas respecto de la radiación incidente. Normalmente se agrupan en haces varios miles de ellas y se aplican con éxito en el campo de las telecomunicaciones (transmitiendo radiación láser) y para exploraciones clínicas en los endoscopios. La composición de las fibras ópticas es de casi el 100% de sílice en la mayoría de los casos (el resto son dopantes adecuados) por lo que la pureza de las materias primas empleadas es fundamental.

En los primeros sistemas de fabricación se estiraban simultáneamente los dos vidrios que constituyen el núcleo y la envoltura de la fibra. Se solía emplear un **crisol de platino de paredes dobles (figura 9a)**. Otro sistema parte de una **varilla insertada en un tubo**, que se corresponden con el núcleo y la envoltura de la fibra (**figura 9b**). El conjunto, previamente reblandecido, se estira hasta alcanzar el diámetro deseado. En la actualidad la fibra de vidrio central, fabricada por procedimiento convencional, se suele recubrir por la técnica de CVD (deposición en fase vapor).

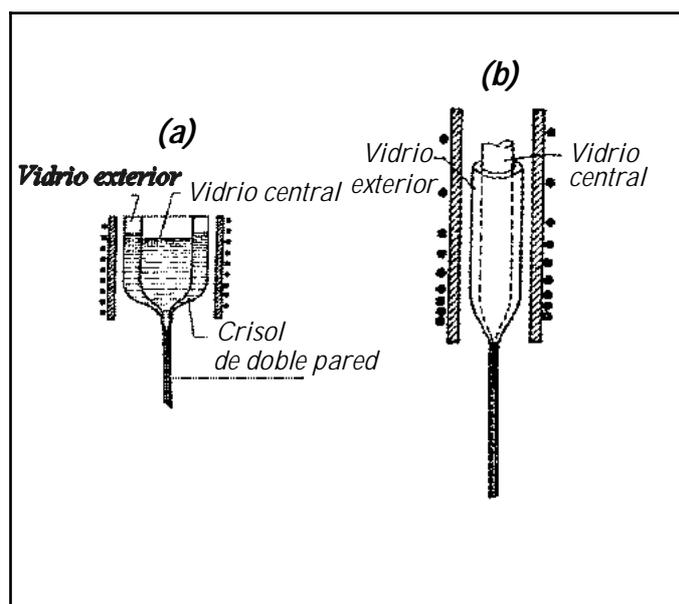


Figura 9. Procedimientos de fabricación de fibra óptica: (a) crisol de doble pared, (b) estirado de varilla encajada en tubo. Fuente: FDEZ. NAVARRO, 1985.

4.5. APLICACIONES.

Las fibras de vidrio convencionales se aplican fundamentalmente en el reforzamiento de otros materiales y en el aislamiento térmico y acústico.

4.5.1. Materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio.

Como ya se mencionó en el **apartado 3.1.** se trata del campo de mayor aplicación de las fibras de vidrio. La fractura de un material sólido está fuertemente influenciada por la presencia de grietas y fisuras. La inclusión de fibras frena la propagación de estas fisuras proporcionando mayor resistencia a la rotura cuando el material trabaja a tracción. La matriz en la que se incluyen las fibras cumple una doble misión: separa las fibras para que las grietas no se propaguen, y se adhiere a su superficie para que la carga aplicada se transmita a las fibras. Tanto metales como polímeros han dado resultados satisfactorios como matrices y actualmente se está prestando especial atención al reforzamiento de matrices cerámicas.

Lo anterior no sólo es aplicable a las fibras de vidrio, sino también a las fibras de carbono, a las orgánicas (como el "Kevlar") y, en general, a cualquier tipo de fibra. En todo caso, las fibras de vidrio son las más utilizadas en el refuerzo de materiales por su óptimo balance entre propiedades y coste.

Atendiendo al tipo de fibra empleada, los materiales compuestos o *composites* pueden ser de fibras largas o cortas, y éstas a su vez pueden estar alineadas o no, según el caso.

4.5.1.1. Materiales compuestos de fibras largas.

El refuerzo de materiales con fibras continuas de mayor resistencia a la tracción que la matriz es una forma conocida para mejorar las propiedades mecánicas. Las correas transportadoras y los neumáticos son ejemplos familiares.

Los *composites* de fibra larga presentan dos problemas de diseño: la cantidad de fibra y su orientación; para ello se han aportado dos soluciones (*RAMOS CARPIO y DE MARÍA, 1988*):

a) Disponer las fibras en las direcciones que resulten más eficaces, previendo todas las tensiones que puedan producirse en las más variadas circunstancias. Se aprovechan así al máximo las características anisótropas del *composite*.

b) Disponer las fibras en capas orientadas en distintas direcciones, de forma que su comportamiento pueda asimilarse al de un material isótropo en su superficie.

Los productos fabricados por ambos métodos se limitan habitualmente a piezas de poco espesor en forma de carcasas o "cáscaras". Son más frecuentes los fieltros o "*mats*" de fibras cortadas que los tejidos de filamentos continuos, ya que proporcionan un mayor grado de isotropía, minimizando los riesgos de deformación por cargas singulares y por dilataciones incontroladas.

4.5.1.2. Materiales compuestos de fibras cortas.

La inclusión de fibras cortas en una matriz es un proceso técnicamente sencillo y proporciona unas notables mejoras en las propiedades que pueden explicitarse en:

- T Aumento del módulo de rigidez.
- T Aumento de la resistencia a la fractura.
- T Aumento de la temperatura máxima de trabajo.
- T Disminución del coeficiente de dilatación.

Diversos factores influyen a la hora de diseñar el producto final: el tamaño, la disposición y la cantidad de fibra. En lo referente al tamaño, la práctica muestra que la longitud ideal es de 1.5 a 3 mm.

Cuando se inicia una grieta en la matriz como consecuencia de una tensión excesiva, pueden producirse tres situaciones distintas al encontrarse con una fibra, tal como se representa en la **figura 10**:

- 1.-La tensión que soporta la fibra es superior a la que puede resistir y rompe.
- 2.-Falla la adherencia entre la fibra y la matriz. La fibra se separa de la matriz y se extrae (proceso *pull out* en inglés).
- 3.-La unión entre la fibra y la matriz es tan fuerte que permite mantener unida la matriz mediante un puente con la fibra, frenando la propagación de la grieta.

Esta última situación es la ideal con el objetivo de producir un incremento notable de las propiedades mecánicas del *composite*, es decir, aumentar su resistencia a la fractura, e incluso modificar su modo de rotura, ya que la separación de la matriz se verifica de forma gradual e impide la rotura catastrófica.

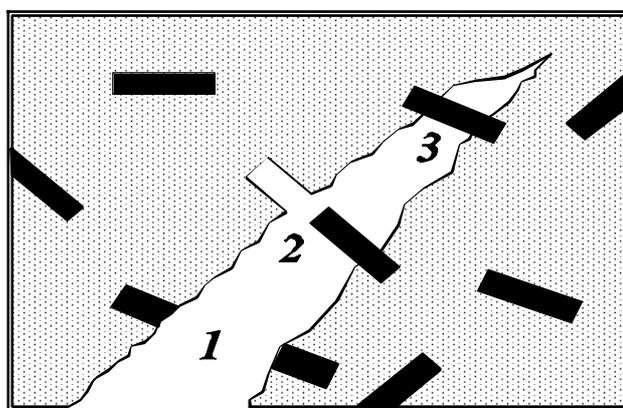


Figura 10. Propagación de una grieta en un *composite* de fibra corta.

4.5.1.3. Polímeros reforzados con fibras.

Son los *composites* de uso más extendido. Prácticamente todos los tipos de polímeros han sido usados, de una manera u otra, como matriz para alguna clase de *composite*. Respecto a las fibras, además de las de vidrio, se usan igualmente fibras de carbono y fibras orgánicas como el Kevlar. El factor que ha motivado el fuerte crecimiento en el empleo de estos materiales es la posibilidad de conformar piezas ligeras con alta resistencia mecánica. Esto es determinante en el transporte y en la industria aeroespacial, pues el bajo peso significa ahorro de energía y mayor eficiencia. En la **tabla 6** se ilustra el amplio rango de aplicaciones de los polímeros reforzados con fibras.

Tabla 6. Algunas aplicaciones de los materiales plásticos reforzados con fibra, según *ANDERSON et al., 1990*, y *RAMOS CARPIO y DE MARÍA, 1988*.

Sector industrial	Ejemplos
Aeronáutica	Alas, tren de aterrizaje, fuselajes, palas de helicóptero.
Automóviles	Piezas de la carrocería, parachoques, parrillas, alojamiento de los faros, consolas, paneles de instrumentos.
Náutica	Cascos, cubiertas, mástiles.
Química	Conducciones, recipientes normales y a presión.
Mobiliario y equipamiento	Estanterías, armazones, sillas, mesas, escaleras.
Electricidad	Paneles, aislantes, conectores, cajas de interruptores.
Deportes	Cañas de pescar, canoas, piscinas, esquís, palos de golf, cascos protectores, tablas de surf, trampolines.

4.5.1.4. Cemento reforzado con fibras.

El cemento y el hormigón tienen una alta resistencia a la compresión pero muy baja a la tracción. Estas carencias se han solventado mediante el refuerzo con fibras (*HANNANT, 1978; MAJUMDAR y RYDER, 1968*). Para lograr las mejores propiedades, el factor determinante es la compatibilidad química entre la matriz y la fibra.

El cemento tipo Portland (el de uso más común) libera durante su hidratación notables cantidades de Ca(OH)_2 , lo que determina valores del pH cercanos a 13; es así que las fibras deben ser resistentes al medio alcalino. Este es un campo de gran interés para la industria de la construcción, pues permite contar con elementos ligeros y altamente resistentes. Como dato significativo basta indicar que un espesor de 10 mm de cemento reforzado con fibra tiene una resistencia a la flexión aproximadamente equivalente a un espesor de hormigón armado de 50 mm.

Se han usado con este objetivo diversos tipos de fibras (*NIETO y MARI, 1990*). Entre las fibras a base de polímeros orgánicos, las de origen natural dan buenos resultados para tiempos

cortos, pero se degradan a la larga; por su parte, las artificiales presentan módulos de elasticidad demasiado bajos y escasa resistencia al fuego.

El reforzamiento con fibras de acero (generalmente en forma de mallas) presenta el inconveniente derivado de la poca resistencia del acero normal a la corrosión por el medio, pero en contrapartida se alcanzan buenas propiedades mecánicas.

Las fibras cerámicas (asbestos y vidrios) son las que mejores propiedades exhiben. Los productos de "asbesto-cemento" o "fibro-cemento", principalmente de crisotilo, se han empleado extensamente en la construcción, y son un claro ejemplo de que el reforzamiento por fibra es eficaz. Sin embargo, el asbesto tiene el inconveniente de ser cancerígeno, por lo que su uso está prohibido en muchos países. La demanda de un material similar con bajo coste para la industria de la construcción, ha propiciado la búsqueda de sustitutos. La fibra de grafito ha dado buenos resultados pero su elevado coste no permite prever un uso generalizado.

Las fibras de vidrio común, como el tipo E (borosilicato) o tipo A (sodocálcico), dan buenos resultados en el caso de matrices neutras o poco alcalinas, como el yeso o los cementos aluminosos. Pero no ocurre así con los cementos comunes (tipo Portland) de alcalinidad elevada, en los que las fibras se degradan rápidamente. Para solventar esta dificultad se han planteado dos alternativas: el recubrimiento de las fibras con una película protectora adecuada, o bien el desarrollo de nuevas composiciones resistentes a los álcalis (vidrios AR, del inglés "alkali resistant"). Cabe una tercera posibilidad como es el uso de cementos de composiciones menos alcalinas por adición de materiales puzolánicos, cenizas volantes, escorias de alto horno y otros, con la intención de neutralizar la acción del Ca(OH)_2 . Respecto a la segunda vía, la búsqueda de nuevas composiciones, MAJUMDAR y colaboradores desarrollaron en el Reino Unido a finales de los años 60, las primeras fibras de vidrio AR, basadas en silicocirconatos (**tabla 4**) (MAJUMDAR y RYDER, 1968; MAJUMDAR et al., 1977; LARNER et al., 1976). La firma Pilkington Bros. se encargó de su producción a escala industrial y su comercialización a partir de 1971, bajo el nombre de **CEM-FIL**. Sin embargo, no se pudo confirmar el éxito inicial a escala laboratorio, pues se comprobó que la resistencia al ataque alcalino era sólo aparente y la degradación de la fibra avanzaba lenta y gradualmente, afectando al hormigón reforzado que iba perdiendo su resistencia a la tracción. A partir de 1985 se comercializó una variante bajo el

nombre de *CEM-FIL2*, con la misma composición que la anterior, pero con un recubrimiento protector a base de polihidrofenoles que retardan aún más el ataque.

Reconociendo sus limitaciones, los productos de cemento reforzado con fibra de vidrio (denominado *GRC* del inglés *glass fibre reinforced cement*) se han impuesto en todo el mundo. En España se comenzaron a comercializar en el año 1976 por Cementos y Fibras, S.A., y actualmente lo hace la firma Panda; así mismo, en España las fibras CEM-FIL se fabrican en Alcalá de Henares por la firma Vetrotex, del grupo Cristalería Española.

En la mayoría de los casos, el GRC consiste en un 5-6% en peso de fibra AR, de unos 25 mm de longitud, mezclada en un mortero de cemento/arena. El producto resultante tiene una sección de 3 a 12 mm de espesor. La orientación de las fibras es, generalmente, al azar aunque también se les puede dar una dirección preferencial. Los métodos de fabricación pueden ser: proyección, colado, centrifugado, extrusión y prensado. Cada técnica aporta características distintas al producto final. Entre las ventajas de los productos de GRC cabe destacar:

- T Alta resistencia a la flexión y tracción.
- T Aislamiento térmico, en recubrimientos de fachadas.
- T Resistencia al impacto.
- T Incombustibilidad.
- T Impermeabilidad.
- T Resistencia a los agentes atmosféricos.
- T Economía de transporte, almacenaje y montaje.

Existe toda una gama de aplicaciones que incluyen:

- ' Paneles de cerramiento para edificaciones.
- ' Placas para cubiertas, vallas y barreras antirruído.
- ' Elementos decorativos: jardineras, papeleras, bancos, columnas.
- ' Depósitos, canales y elementos de conducción.

Entre las desventajas de las fibras AR, de alto contenido en ZrO_2 , cabe citar su alto coste y las dificultades técnicas para su fibrado, dada su alta temperatura de fusión ($-1600^\circ C$), además de no ser totalmente inmunes a la corrosión alcalina. En los últimos años se han realizado grandes

esfuerzos en la búsqueda de nuevas fibras con diferentes composiciones y recubrimientos, que incluyen otros tipos de vidrios, aceros especiales y fibras orgánicas de origen natural (bambú, yute, celulosa) o sintético (a base de polietileno, polipropileno y poliamida).

4.5.2. Aislamiento térmico.

Los procesos de fibrado por soplado, centrifugado, o combinación de ambos, dan lugar a un entramado de fibras cortas sin orden aparente, conocido como "algodón" o "lana" de vidrio. Desde su aparición, a principios del siglo XX, las cualidades aislantes de estos productos no tardaron en ser comprobadas.

Un material aislante del calor se caracteriza por su baja conductividad térmica. El vacío es un aislante ideal; los vasos Dewar son un claro ejemplo. La transmisión del calor es la resultante de los siguientes procesos (*FERNÁNDEZ NAVARRO, 1985; MARÍ, 1982*):

- a) Convección del aire ocluido en los poros del material.
- b) Conducción entre las partículas que están en contacto.
- c) Radiación.

El coeficiente de conductividad térmica es "la cantidad de calor que pasa en la unidad de tiempo a través de la unidad de área de una muestra de extensión infinita, caras plano-paralelas y espesor unidad, siendo la diferencia de temperatura entre las caras de un grado". Las unidades de usadas comúnmente son $\text{cal h}^{-1}\text{m}^{-1}\text{C}^{-1}$, cuya equivalencia con el Sistema Internacional es:

$$1 \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1} = 860 \text{ cal h}^{-1}\text{m}^{-1}\text{C}^{-1}$$

En el caso concreto de la transmisión por conducción, la cantidad de calor que pasa de una cara a otra será:

$$Q = S \frac{T_1 - T_2}{d} t \quad (3)$$

donde **d** es el espesor de la lámina, **S** su superficie, **T₁-T₂** la diferencia de temperatura entre sus caras, y **t** el tiempo transcurrido.

Para los casos de transmisión por convección y radiación las unidades de la conductividad térmica siguen siendo las mismas, pero cambia su expresión:

-En la transmisión por convección se cumple la Ley de Sutherland: $(T)^{1/2}$

-En la transmisión por radiación se cumple la relación de Rosseland: T^3

En materiales no porosos no existe conductividad térmica por convección. Para los vidrios masivos, el mecanismo dominante a altas temperaturas es el de radiación, mientras que a bajas temperaturas es el de conducción. En el caso concreto de la lana de vidrio, su elevada porosidad hace despreciable el efecto por conducción entre las fibras (*LJUNGDAHL et al., 1991; Manual del Aislamiento de ISOVER, 1991*), y la transmisión de calor es la resultante de una combinación entre la convección gaseosa y la radiación. La importancia de cada una (a igual temperatura) dependerá del diámetro de las fibras, de la densidad aparente del producto y del contenido en porciones sin fibrar (infibrados o *granalla*). Estos factores no afectan a la conductividad por convección y sí, a la conductividad por radiación, que es dependiente de la superficie total del sólido radiante. En general, se suele determinar la conductividad térmica efectiva del material, es decir, la suma de las distintas contribuciones. En la **tabla 7** sedan, a título ilustrativo, los valores de λ para diferentes materiales.

Aparte de su baja conductividad térmica, los productos de lana de vidrio se caracterizan también por:

T Ser ligeros, fáciles de cortar y de manipular.

T Ser incombustibles.

T Ser resistentes a la corrosión por aire, vapor de agua, ácidos (salvo el fluorhídrico) y álcalis no concentrados.

T No ser atacados por roedores.

T No favorecer el desarrollo ni el crecimiento de microorganismos.

T Tener un elevado coeficiente de absorción sonora que posibilita su uso como aislante acústico.

Tabla 7. Coeficientes de conductividad térmica para diversos materiales (Fuente: *Manual del Aislamiento de ISOVER, 1991*).

Material		Densidad aparente (kg/m ³)	Conductividad térmica	
			kcal h ⁻¹ m ⁻¹⁰ C ⁻¹	W m ⁻¹ K ⁻¹
Fibra de vidrio	(tipo I)	10-18	0.038	0.04
	(tipo III)	31-45	0.029	0.03
	(tipo V)	66-90	0.028	0.03
Lana mineral	(tipo I)	30-50	0.036	0.042
	(tipo III)	71-90	0.033	0.038
	(tipo V)	121-150	0.033	0.038
Poliestireno expandido	(tipo II)	12	0.038	0.044
	(tipo IV)	20	0.029	0.034
Espuma de poliuretano conformado (tipo III)		40	0.020	0.023
Vidrio celular		160	0.038	0.044
Vidrio plano para acristalar		2500	0.82	0.95
Placas o paneles de:	cartón yeso	900	0.16	0.18
	hormigón con fibra de madera	450	0.07	0.08
	escayola	800	0.26	0.30
Revestimientos	Mortero de cemento	2000	1.20	1.40
	Enlucido de yeso	800	0.26	0.30
Hormigón armado (normal)		2400	1.40	1.63
Hormigón celular sin áridos		305	0.08	0.09
Bloques huecos de hormigón		1200	0.42	0.49
Moquetas, alfombras		1000	0.04	0.05
Acero		7850	50	58
Aluminio		2700	175	204
Maderas frondosas		800	0.18	0.21
Tablero aglomerado de partículas		650	0.07	0.08
Aglomerado de corcho		110	0.034	0.03

Comercialmente se presentan en forma de paneles, mantas y coquillas. Además de utilizarse en viviendas y construcciones en general (techos y conducciones de aire acondicionado), también se aplican en automóviles, electrodomésticos, hornos, etc. Si bien tienen una dura competencia en los materiales plásticos porosos (espumas), en algunos casos son insustituibles gracias a su incombustibilidad, su inercia química y por el hecho de no ser destruidos por los roedores.

4.5.3. Aislamiento acústico.

La Acústica, además de ser la rama de la Física que estudia el sonido como fenómeno, tiene en la actualidad diversas aplicaciones en la protección de la audición: en entornos con altos niveles sonoros (como parte de la seguridad e higiene industrial), en el diseño de salas para conciertos o conferencias, y en el tratamiento de oficinas y viviendas. Para ello utiliza materiales y diseños en dos sentidos: **aislamiento y absorción sonora**. El primero consiste en cortar las vías de propagación del sonido mediante barreras físicas interpuestas; el segundo se encarga de cubrir el espacio que contiene los focos de sonido con materiales fonoabsorbentes, evitando que se reflejen y se sumen a los generados por los mismos focos (*GIMÉNEZ DE PAZ, 1990*). Los materiales y diseños en uno y otro caso se excluyen entre sí: un material que refleja gran parte de la energía incidente es un buen aislante, pues la transmisión es escasa, mientras que un buen absorbente será aquel que, por definición, refleje la mínima energía.

Los únicos materiales genuinamente fonoabsorbentes son los de poros intercomunicados, como la lana de vidrio, cuya eficiencia es mayor para las frecuencias medias y altas del espectro de los ruidos. Los materiales fonoabsorbentes consiguen una atenuación de los niveles sonoros del recinto y un mayor control de la reverberación sonora.

La capacidad de absorción de cualquier material o sistema está caracterizada por el **coeficiente de absorción sonora**, definido como "*la fracción de energía incidente que no es reflejada*", y que por tanto varía entre 0 y 1. En la **tabla 8** se dan los valores, para el rango de frecuencias de mayor interés, tanto para componentes a base de lana de vidrio, como de lana mineral y otros. Se puede apreciar como la lana de vidrio y la lana mineral tienen una absorción notable para frecuencias medias y altas, y no tanto para frecuencias bajas, dependiendo del

espesor. Se puede comprobar también que un buen aislante sonoro, como el vidrio en láminas, tiene un coeficiente de absorción muy bajo, por lo que resulta eficaz como barrera, pero no como absorbente.

La lana de vidrio es probablemente el material acústico más usado, y lo podemos encontrar en distintas aplicaciones tecnológicas:

- ' Aislamiento de fuselajes en los aviones y de cascos en los barcos.
- ' Automóviles: compartimentos de pasajeros y del motor.
- ' Paneles en paredes y techos.
- ' Conducciones de aire acondicionado, paredes de hornos.
- ' Mamparas en la construcción.

Tabla 8. Coeficientes de absorción sonora para diferentes materiales, según *GIMENEZ DE PAZ, 1990*.

Material	Espesor (cm)	Banda de frecuencias (Hz)					
		125	250	500	1000	2000	4000
Lana de vidrio densidad: 32 kg/m ³ densidad: 37 kg/m ³ densidad: 15 kg/m ³	12.5	0.08	0.12	0.16	0.17	0.24	0.55
	24	0.12	0.18	0.26	0.40	0.65	0.85
	45	0.13	0.20	0.34	0.56	0.85	0.90
Placas de yeso de 1.25 cm con lana de vidrio rellenando el espacio entre placa y pared	12	0.29	0.10	0.05	0.04	0.07	0.09
Placas de aglomerado de 1.25 cm con lana de vidrio rellenando el espacio entre placa y pared	4	0.40	0.20	0.15	0.10	0.10	0.45
Lana mineral	2.5	0.06	0.19	0.39	0.54	0.60	0.75
	10	0.42	0.66	0.73	0.74	0.76	0.80
Fibra de asbestos	5	-	0.55	0.65	0.75	0.80	0.80
Corcho, en general	2	0.12	0.27	0.72	0.79	0.76	0.77
Fibra de madera comprimida	5	0.04	0.24	0.54	0.88	0.53	0.70
Hormigón normal	-	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03
Moqueta	1.3	0.12	0.10	0.20	0.30	0.64	0.93
Parquet	1.5	0.04	0.04	0.07	0.06	0.06	0.07
Vidrio en láminas	0.3-0.5	0.18	0.06	0.04	0.03	0.02	0.02
Enlucido liso de yeso	-	0.02	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03

5. LANA MINERAL.

5.1. TERMINOLOGÍA.

En la terminología de las fibras de vidrio, se denomina "lana" a un entramado de fibras sin orden aparente, en contraste con el filamento continuo o vidrio textil. En Europa el término "lana mineral" abarca tres tipos de materiales: lana de vidrio, de rocas y de escorias. En EE.UU. se excluye a la lana de vidrio de esta denominación (ÖHBERG, 1987). La producción de lana de rocas y escorias es técnicamente similar y no existen unas fronteras estrictas con la lana de vidrio, pues cuentan con ciertos elementos comunes.

5.2. ANTECEDENTES.

Los materiales obtenidos a partir de rocas y escorias se conocen habitualmente como "*materiales petrúrgicos*", si bien el término "*petrúrgico*" se refiere, genéricamente, a un tipo de proceso que intenta reproducir las condiciones de cristalización del magma fundido. Los primeros intentos encaminados a la obtención de estos materiales datan de finales del siglo XVIII, y consistían en la fusión y posterior cristalización de determinadas rocas naturales o mezclas de ellas. Si el vidrio resultante de esa fusión tiene la composición química adecuada, se puede convertir en una masa predominantemente cristalina, por un tratamiento térmico a temperaturas inferiores a las de fusión (PÉREZ ARENCIBIA, 1988; SZYMAŃSKI, 1989). El proceso de desvitrificación controlada de un material que se moldea inicialmente como un vidrio, y luego se somete a un tratamiento de nucleación y cristalización, se conoce como "proceso vitrocerámico" (VICENTE-MINGARRO *et al.*, 1993).

Los productos vitrocerámicos tienen una estructura de grano fino muy uniforme y libre de porosidad, con gran concentración de microcristales (del orden de micras) embutidos en una fase vítrea residual. Esta estructura les confiere gran resistencia mecánica, dureza notable, inercia química, mínima absorción de agua y, en algunos casos, buenas propiedades como aislante eléctrico. Estas cualidades los hacen superiores al hierro fundido, al vidrio, a la porcelana y a

algunos metales no férricos, en ciertas ocasiones. Los vitrocerámicos obtenidos a partir de rocas y escorias no son ajenos a estas propiedades, y entre sus aplicaciones están:

- ' Pavimentos y revestimientos.
- ' Conducciones de líquidos corrosivos y de sólidos en suspensión.
- ' Matriz para la inmovilización y aislamiento de residuos radiactivos.

Donde más rápidamente se aplicó el proceso vitrocerámico en la obtención de materiales petrúrgicos fue en la antigua URSS; allí se desarrolló una extensa labor investigadora que repercutió en la creación de numerosas industrias para la producción masiva de estos materiales, y que aún hoy se mantiene vigente. También tiene fuerte implantación en los países del este europeo y, más recientemente, en Europa Occidental, EE.UU. y Japón. Los estudios sobre este campo en España son recientes. Destacan los trabajos de *GARCÍA VERDUCH, 1980*, y los de *RINCÓN* y colaboradores entre 1984 y 1988 sobre vitrocerámicos con alto contenido en Li y Cd para su aplicación en la industria nuclear. Durante las últimas décadas se han llevado a cabo diversos trabajos de investigación sobre el aprovechamiento de materias primas naturales y escorias industriales en las Universidades de Barcelona, Valencia y La Laguna, y en los Institutos de Cerámica y Vidrio, y Jaime Almera del C.S.I.C. Cabe destacar los trabajos de *DELA FUENTE, 1973*, sobre mineralogía aplicada al estudio del proceso vitrocerámico; los de *BOSCH, 1983*, sobre materias primas empleadas en procesos cerámicos especiales; y los realizados por *ALONSO, 1985; HIDALGO, 1986; HIDALGO y RINCÓN, 1987; CALLEJAS, 1988; QUERALT, 1988; PÉREZ ARENCIBIA, 1988; PÉREZ ARENCIBIA y DE LA NUEZ, 1990; y VICENTE-MINGARRO, 1992*, sobre la caracterización y viabilidad de materias primas naturales para la elaboración de materiales vitrocerámicos. Citaremos también los de *PELINO et al., 1990; RINCÓN et al., 1991; ROMERO et al., 1992, y ROMERO, 1995*, sobre el empleo de residuos de las plantas metalúrgicas, ricos en goethita, para la obtención de vidrios y vitrocerámicos. Actualmente el Grupo de Investigación de *RINCÓN* continúa su labor en el campo de los vitrocerámicos en el Instituto E. Torroja de Ciencias de la Construcción del C.S.I.C. en Madrid.

El uso de las rocas y escorias para producir fibras, en concreto lana mineral, surgió hace más de cien años. El desarrollo de la industria de lana mineral siguió un curso diferente para la producción de lana de vidrio que para la de lana de roca y de escorias (*ÖHBERG, 1987*). La producción de lana de vidrio, desarrollada a partir de los años 30, se basa en tecnologías conocidas en la industria del vidrio masivo, salvo en lo que se refiere al fibrado de la masa fundida. En esos años, la producción de lana de roca y lana de escorias se centraba en pequeñas industrias, y su desarrollo poco tiene que ver con la idea actual de un proceso industrial, fundamentado en el conocimiento sistemático, el diseño y los cálculos. En su lugar, se confiaba en la *sabiduría tradicional* y en el ensayo y error, que se aplicaban también a las materias primas. Esta sistemática se hizo especialmente patente en el caso de las escorias, probando diferentes combinaciones y procedencias.

La primera lana mineral producida para fines de aislamiento se obtuvo a partir de escorias de alto horno, a finales del siglo XIX. El proceso se descubrió por accidente, cuando una tubería de vapor se rompió y este incidió sobre un chorro de material fundido, llenándose el local de fibras *volantes*. De ahí se pasó a una producción regular que, en sus comienzos, estaba fuertemente ligada a la fuente de escoria. Un ejemplo extremo de proximidad a la fuente de escoria es el de una fábrica sueca, localizada en Laxa Brunk, donde intentaron llevar la escoria, en estado fundido, directamente del alto horno a la zona de producción de lana. En cualquier caso, es típico, aunque no necesario hoy en día, que las industrias de lana de roca y escoria estén localizadas en zonas de industria pesada.

La industria de lana de vidrio surge en torno a 1900, obteniéndose las fibras por estiramiento de barras de vidrio calentadas. Hasta 1929 no se establece una producción significativa, con el desarrollo del proceso Hager para el fibrado. La aparición del proceso TEL en 1942 permitió el paso a una producción continua a gran escala, tal como la conocemos hoy en día.

En la actualidad existen numerosas fábricas de lana mineral en distintos países: Rusia, Alemania, Francia, Dinamarca, etc. En España existen varias fábricas de lana de vidrio y sólo una empresa, Cristalería Española, produce lana de roca (Rooclaine) en su factoría de Azuqueca de Henares (Guadalajara).

5.3. PROCESO DE FABRICACIÓN.

Las cuatro etapas fundamentales del proceso de fabricación de la lana mineral son:

- Materias primas.
- Fusión y fuentes de energía.
- Fibrado y recolección.
- Acabado (aplicación de aglomerantes, curado, cortado, etc.).

Las tres primeras están estrechamente relacionadas entre sí. Otras fases implicadas son:

- Tecnología de ligantes y su aplicación.
- Tecnología de aceites y su aplicación.
- Curado y enfriado.
- Cortado y eliminación de polvo.
- Empaquetado y automatización.
- Aditivos, como pinturas y cubiertas superficiales.

5.3.1. Materias primas, fusión y fibrado.

5.3.1.1. Industria de lana de roca y escoria.

Materias primas. La lista de materias primas usadas es singularmente extensa. Parece haber cundido la máxima de "*probar cualquier cosa, pero al menos algo*". Como ejemplos cabe citar los siguientes:

- escorias de hierro y acero procedentes de altos hornos.
- escorias de otros metales: cromo, plomo o cobre.
- rocas: granito, calcita, pizarra, basalto, diabasa, gabro, etc.

En principio no existía una conciencia ambiental sobre el carácter tóxico de algunas materias primas. No importaba que las escorias contuviesen arsénico, o que la roca de partida fuese un olivino con inclusiones de fibras de asbestos. Hoy en día el control es mucho más estricto.

Fusión y fuentes de energía. Dos tipos de hornos de fusión dominan en la industria de lana de rocas y escorias:

-El horno de "cubilote" (*cupola* en inglés) que usa carbón (coke) como combustible, se refrigera por agua y se alimenta con aire (**figura 11**), es el más frecuente.

-Hornos eléctricos de tipo electrodos (**figura 12**).

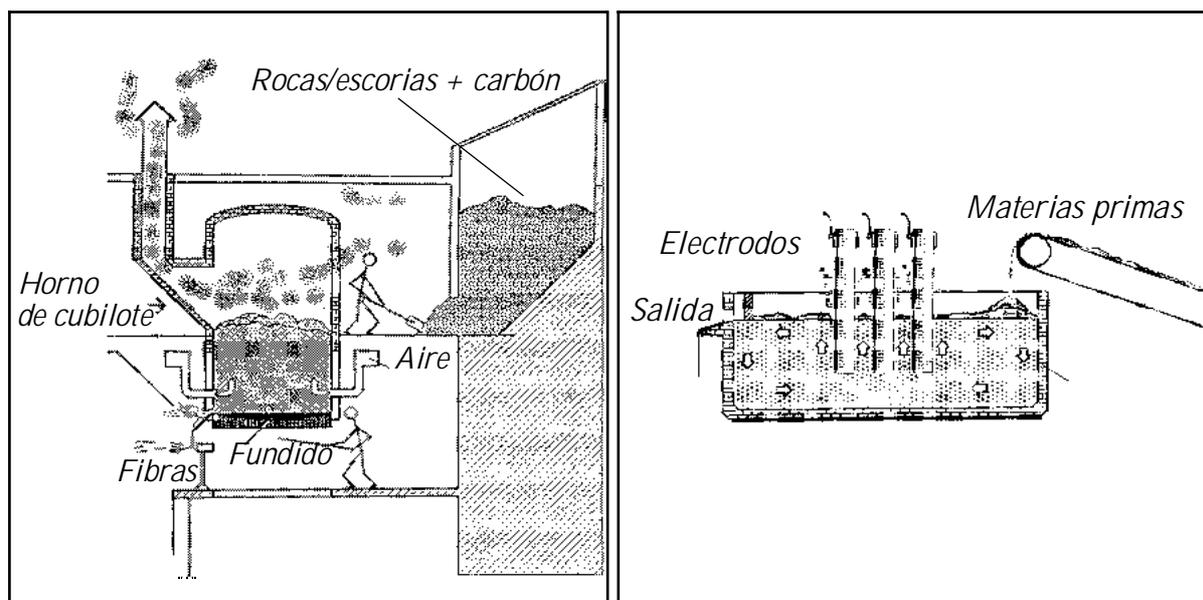


Figura 11. Horno de cubilote. Fuente: ÖHBERG, 1987. **Figura 12.** Horno eléctrico. Fuente: ÖHBERG, 1987.

Otra vía para la fusión es el proceso Sillan (especial para lana de roca), que usa un horno balsa calentado por aceite y gas.

La mayoría de rocas y escorias tienen puntos de fusión entre 1300 y 1600EC. Un horno de cubilote alcanza máximas puntuales de 2200-2500EC, que en uno de electrodos pueden ser incluso mayores.

Fibrado. Los procesos de fibrado en la industria de lana de rocas y escorias están basados en el soplado, el centrifugado, o combinaciones de ambos:

a) Soplado. Consiste en hacer incidir una corriente de vapor o aire a presión sobre un chorro de masa fundida, logrando su dispersión en finísimas gotitas que, al estirarse, forman las fibras [**figura 13(a)**]. Su complejidad varía desde el simple ataque directo por la corriente de vapor

hasta una gran sofisticación en el control del flujo del fundido y del vapor. Aun así es el método más sencillo de los tres, pero conlleva dos problemas: un alto contenido de infibrados y **una distribución de diámetros muy amplia, desde $<1\mu\text{m}$ hasta $>40\mu\text{m}$** , en las fibras obtenidas. Esto conduce al desarrollo del **rotor Downey [figura 13(b)]**, en el cual el fundido es dividido finamente al caer sobre un disco y, por efecto de la fuerza centrífuga, desborda por sus paredes. El vapor o aire a presión incide anularmente sobre este material que desborda, lográndose así fibras con una mejor distribución de diámetros que las obtenidas por soplado convencional.

b) Proceso J.M. Se introduce, aproximadamente, en la misma época que el anterior (principios de los 50). Usa varios rotores cilíndricos (generalmente cuatro), dispuestos a alturas correlativas, sobre cuyas paredes se deja caer el fundido, que forma las fibras al pasar sucesivamente de uno a otro [figura 13(c)]. Se suele ayudar con una corriente de aire. Tiene una alta capacidad de fibrado, muy eficiente y bastante controlada, que lo lleva a ser el único proceso empleado actualmente en Europa para la producción de lana de roca.

c) Proceso Sillan. En este caso, el fundido fluye a través de una hilera de orificios, y se fibra mediante un par de corrientes de aire dispuestas a lo largo de la hilera [figura 13(d)]. Se requiere un horno balsa para asegurar un fundido muy homogéneo, pues de lo contrario se pueden obstruir

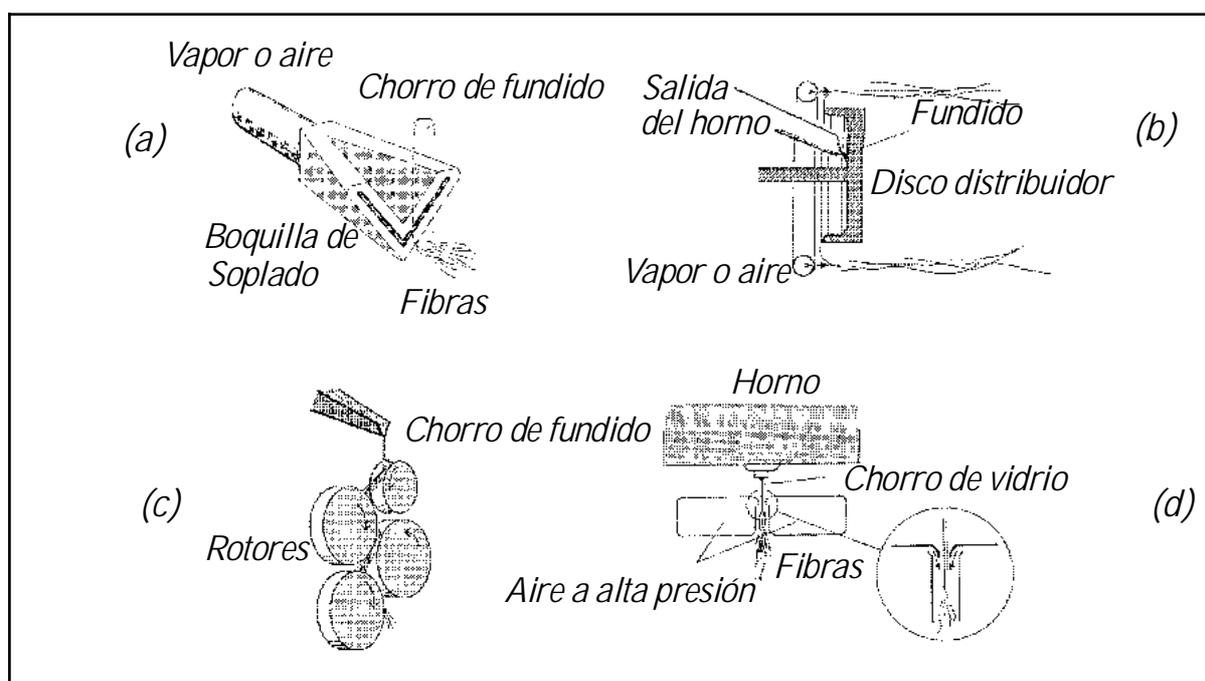


Figura 13. Sistemas de fibrado de lana de rocas y escorias: (a) soplado, (b) rotor Downey, (c) sistema J.M. y (d) proceso Sillan. Fuente: ÖHBERG, 1987.

los orificios con el consiguiente riesgo de interrumpir la producción. El proceso Sillan está estrechamente relacionado con el proceso Owens para la fabricación de lana de vidrio. Es más, el proceso Hager, reconocido como típico para la producción de lana de vidrio, también se usa para obtener lana de roca a partir de basalto. Encontramos así puntos comunes entre la industria de lana de rocas y escorias, y la de lana de vidrio, lo que pone de manifiesto la inexistencia de unos límites estrictos entre ellas.

Recolección. El objetivo de esta fase es transformar la *nube* de fibras en una manta más o menos continua. En sus inicios, las fibras se formaban en una cámara, depositándose sobre el fondo. Una vez llena la cámara se interrumpía el fibrado para vaciarla, o se dirigía a otra. Este método sólo permitía una producción muy limitada, así que se instalaron cintas transportadoras y ventiladores para evacuar rápidamente la cámara de fibrado, consiguiendo una producción continua. Esto también supuso la reducción de la contaminación ocupacional a la que estaban expuestos los operadores que vaciaban la cámara.

5.3.1.2. Industria de lana de vidrio.

Materias primas. Como se comentó en los *antecedentes* (**apartado 5.2.**), la tecnología de materias primas y fusión para esta industria ya existía, y sólo se desarrolló aparte el proceso de fibrado. En sus comienzos, a principios del siglo XX, las fibras se obtenían por calentamiento de barras de vidrio. Posteriormente, en los años 30, con la aparición del proceso Hager, se usan restos de vidrio (casco) para una producción que ya comenzaba a ser significativa. Es pues un ejemplo precoz de reciclaje. En la actualidad la lana de vidrio se obtiene de una mezcla de materias primas que no se distingue apenas de la empleada en otros vidrios de alta calidad (borosilicato, Pyrex, etc.).

Fusión y fuentes de energía. En el proceso Hager se usan pequeños hornos balsa, calentados por gas o aceite, requiriéndose uno por cada unidad de fibrado. En los otros casos se emplean hornos balsa ordinarios, tanto de gas como de aceite. La electricidad como fuente de energía se está implantando cada vez más en este tipo de hornos.

Fibrado. Los procesos Hager, TEL y Owens son los más comunes para la industria de lana de vidrio, ya descritos en el **apartado 4.4**. Hay que indicar que el proceso Owens es similar al Sillan, salvo que éste usa gas para calentar el horno, y aire comprimido para fibrar el fundido, mientras que el calentamiento en el proceso Owens es eléctrico y el fibrado se hace mediante vapor.

Recolección. En el proceso Hager, por su propia naturaleza, la recolección era discontinua; el uso de cintas transportadoras la transformó en continua, mejora que se implantó definitivamente con los procesos TEL y Owens.

5.3.2. Otras áreas del proceso.

Las fibras se impregnan con un aglomerante para mantenerlas unidas. Durante los años 40 se ensayaron aglomerantes de todo tipo, por ejemplo: resinas naturales, lejía, alquitranes y otros, hasta que a finales de esa década se empiezan a aplicar las resinas de fenol-formaldehído. También se suele usar aceite para disminuir la concentración de fibras no aglomeradas.

En la **figura 14** se representa esquemáticamente el proceso de fabricación de lana mineral.

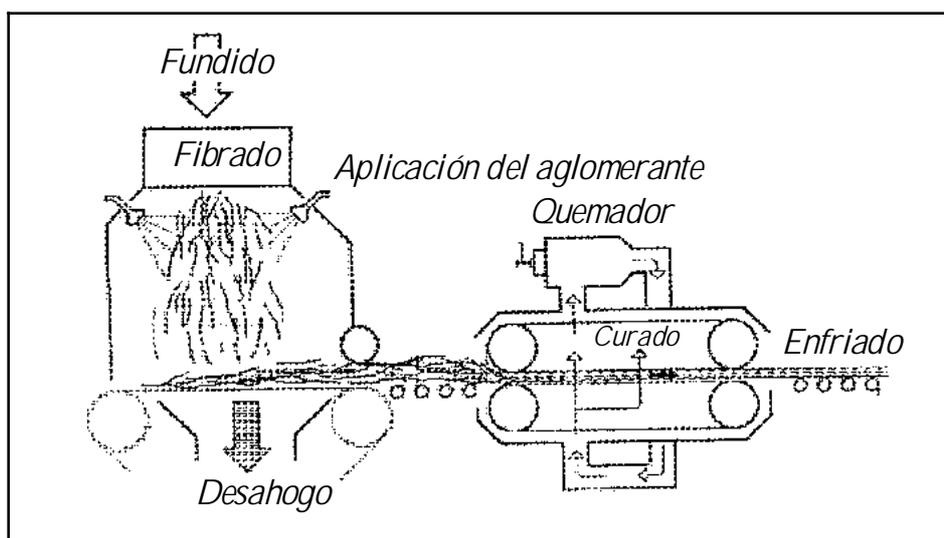


Figura 14. Proceso de fabricación de lana mineral. Fuente: ÖHBERG, 1987.

5.4. APLICACIONES.

Los productos de lana mineral se presentan comercialmente en forma de fieltros de 4 a 12 centímetros de espesor, enrollados en bobinas (mantas) o cortados en placas (paneles), con una densidad variable entre 50 y 200 kg/m³ según el grado de compactación. Es frecuente aplicarles un recubrimiento como papel Kraft, aluminio, material asfáltico o velos de fibra de vidrio. Se usan extensamente en aislamiento térmico y acústico y también en placas para falsos techos, de lana mineral mezclada con escayola en una amplia gama de acabados según la forma, la textura y el color. Las mayores ventajas de la lana mineral en todas estas aplicaciones frente a otras alternativas, como el poliestireno (tanto expandido como extrusionado), son su reducido coste y su resistencia al fuego (puede actuar como barrera contra la propagación de las llamas).

La lana mineral cuenta con posibilidades de aplicación en *composites*, como menciona *KRENCHER, 1974*, aunque es necesario solventar las dificultades que presenta para incorporarla a la matriz. En efecto, al tratarse de una "maraña" de fibras, éstas no pueden separarse fácilmente e imposibilitan que la matriz penetre en el entramado de fibras. Mientras que, por ejemplo, las fibras de asbestos o celulosa se liberan unas de otras por suspensión acuosa, la lana mineral tiene una marcada tendencia a formar nudos cada vez más apretados. Así, en el caso particular del cemento reforzado por fibras, quedan zonas de fibras en las que la matriz no ha podido penetrar, y otras de matriz sin fibra; el resultado es que no se mejoran las propiedades mecánicas del producto final e incluso es posible que empeoren con respecto a las de la matriz sin reforzar. En cualquier caso, su coste extraordinariamente bajo frente a las fibras efectivas como refuerzo (en forma de filamentos), es razón suficiente en la búsqueda de procesos adecuados para incluirlas en materiales compuestos, que se podrían producir en grandes cantidades.

La lana de roca también se emplea como sustrato de suelo artificial (*MIHUTA-GRIMM, 1990; McAVOY, 1991; ELLIOT, 1992*). Su fabricación difiere ligeramente de la destinada al aislamiento, sobre todo en lo referente a la aplicación del aglomerante orgánico. En Los Países Bajos es frecuente su uso en invernaderos.

5.5. USO DE BASALTOS EN LA FABRICACIÓN DE LANA MINERAL.

El uso frecuente de rocas de tipo basáltico en la producción de materiales petrúrgicos se debe a su composición química y mineralógica relativamente homogénea, a su gran abundancia, a su carencia de impurezas y a su óptima temperatura de fusión (en torno a 1100-1300°C), todo lo cual las hace, a priori, muy aptas para el procesado a escala industrial.

En **latabla 9** se recoge la composición química media de las rocas de tipo basáltico.

Tabla 9. Composición media en % en peso de las rocas basálticas, según *COX et al., 1979*.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
44-50	14-16	3-4	5-8	4-9	7-10	3-4	1-5	0.3-1.0	1-3

Los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de basaltos están ampliamente implantados, y se emplean preferentemente en pavimentos, recubrimientos y conducciones. También se han estudiado sus propiedades magnéticas (*BANDYOPADHYAY et al., 1980; JURADO-EGEA et al., 1987*), y su utilización como matriz para el almacenamiento de residuos radiactivos (*HIDALGO, 1986; HIDALGO y RINCÓN, 1987; MARÍ, 1986; RINCÓN, 1991*).

El uso de estas rocas como materia prima para la producción de fibra se presenta como una alternativa muy atractiva y sofisticada. La antigua URSS fue la pionera en la investigación de este tipo de materiales, desarrollando una extensa labor, como demuestran las numerosas patentes y publicaciones científicas. Actualmente abundan las plantas industriales de producción de fibra de basalto, repartidas por todo el mundo. Entre los trabajos de investigación realizados con fibras de basaltos cabe citar los de *WOJNÁROVITS* y colaboradores (*WOJNÁROVITS, 1983, 1987; WOJNÁROVITS y FODOR, 1991; WOJNÁROVITS y OPOCZKY, 1991*), relativos a las propiedades térmicas y químicas de la lana de basalto, y a sus posibilidades de uso como aislante térmico-acústico y como refuerzo de cementos. Sobre este último aspecto, *RAMACHANDRAN et al., 1981* y *VELPARI et al., 1980*, ponen de relieve la excelente resistencia de las fibras continuas de basalto al medio fuertemente alcalino. *ROUSE et al., 1986*, también tratan este tema. *SUBRAMANIAN* y colaboradores destacan, en numerosas publicaciones, las aptitudes de

las fibras continuas de basalto para la fabricación de *composites* con polímeros y madera (*SUBRAMANIAN et al., 1977, 1985 y 1990; PARK y SUBRAMANIAN, 1991; JUNG y SUBRAMANIAN, 1993*).

En España, estas rocas se encuentran en Cataluña (en la comarca de Olot) y, de forma masiva, en las Islas Canarias. En la Universidad de Barcelona y en los Institutos Jaime Almera y de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C. se han realizado diversos estudios sobre su empleo en la obtención de materiales vitrocerámicos, destacando las Tesis Doctorales de *ALFONSO, 1985; QUERALT, 1988; PÉREZ ARENCIBIA, 1988, y VICENTE-MINGARRO, 1992*. También cabe mencionar los trabajos ya citados de *HIDALGO, 1986, e HIDALGO y RINCÓN, 1987*, sobre la inmovilización de residuos radiactivos mediante matrices vitrocerámicas de basalto, y los de *MARTÍNEZ MANENT, 1989, y MARTÍNEZ MANENT et al., 1991*, sobre esmaltes cerámicos a base de basaltos. Así mismo se han realizado los primeros estudios sobre la obtención de fibras a partir de basaltos por *VICENTE-MINGARRO et al., 1990, y CÁCERES et al., 1993*.

El presente trabajo se plantea con el ánimo de investigar la aplicación de nuevas vías de procesado para la obtención de productos de interés industrial, concretamente la lana mineral, a partir de las materias primas naturales presentes en Canarias.

MATERIALES Y MÉTODOS

1. MATERIAS PRIMAS.

1.1. SELECCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

La selección de las rocas objeto de la presente investigación se hizo a partir de los estudios previos de *CARRACEDO, 1985*, y *PÉREZ ARENCIBIA, 1989*, que abarcan un amplio rango de tipos litológicos, desde materiales de composición basáltica (rocas y lapilli) a materiales de composición sálica (fonolitas, tobas, ash-flow, pómez).

Nos hemos centrado en las primeras pues, como se mencionó en el **apartado 5.5.** de la Introducción, los materiales basálticos son los más apropiados para la obtención de fibra, por su bajo punto de fusión y temperatura de moldeo.

Para la selección de las muestras de partida se establecieron los siguientes criterios:

- 1)**No estar localizadas en zonas dedicadas a actividades que impidan su explotación masiva como pudiera ser la agraria o la urbanística, ni estar incluidas en un espacio natural protegido.
- 2)**Estar localizadas en una zona de fácil acceso que permita su futura canterabilidad y la extracción masiva del material.

En todos los casos, el muestreo se ha realizado en afloramientos superficiales, procurando tomar la roca con el menor grado de alteración posible.

Se escogieron cinco muestras, que se han denominado consecutivamente desde B1 a B5, según se detalla en la siguiente relación, y cuya distribución en la isla de Tenerife se representa en la **figura 15.**

B1: Basalto augítico-olivínico. Localización: km 26 de la autopista del Sur (TF-1), justo a la salida del túnel de Güímar, borde derecho, dirección sur.

B2: Traquibasalto. Localización: km 32 de la autopista del Sur (TF-1), borde derecho, dirección sur.

B3: Traquita. Localización: entre km 117 y 118 de la carretera comarcal C-822 (Fañabé-Guía de Isora), a la altura de Las Casas de la Hoya Grande.

B4: Fonolita-traquita. Localización: km 120 de la carretera comarcal C-822 (Fañabé-Guía de Isora), a la altura del cruce a Vera de Erques.

B5: Basalto olivínico-augítico. Localización: entre los km 93 y 94 de la carretera comarcal C-820 (Tamaimo-Guía de Isora) en el cruce con la carretera local TF-2232 hacia Arguayo y la comarcal C-823 hacia Vilaflor.

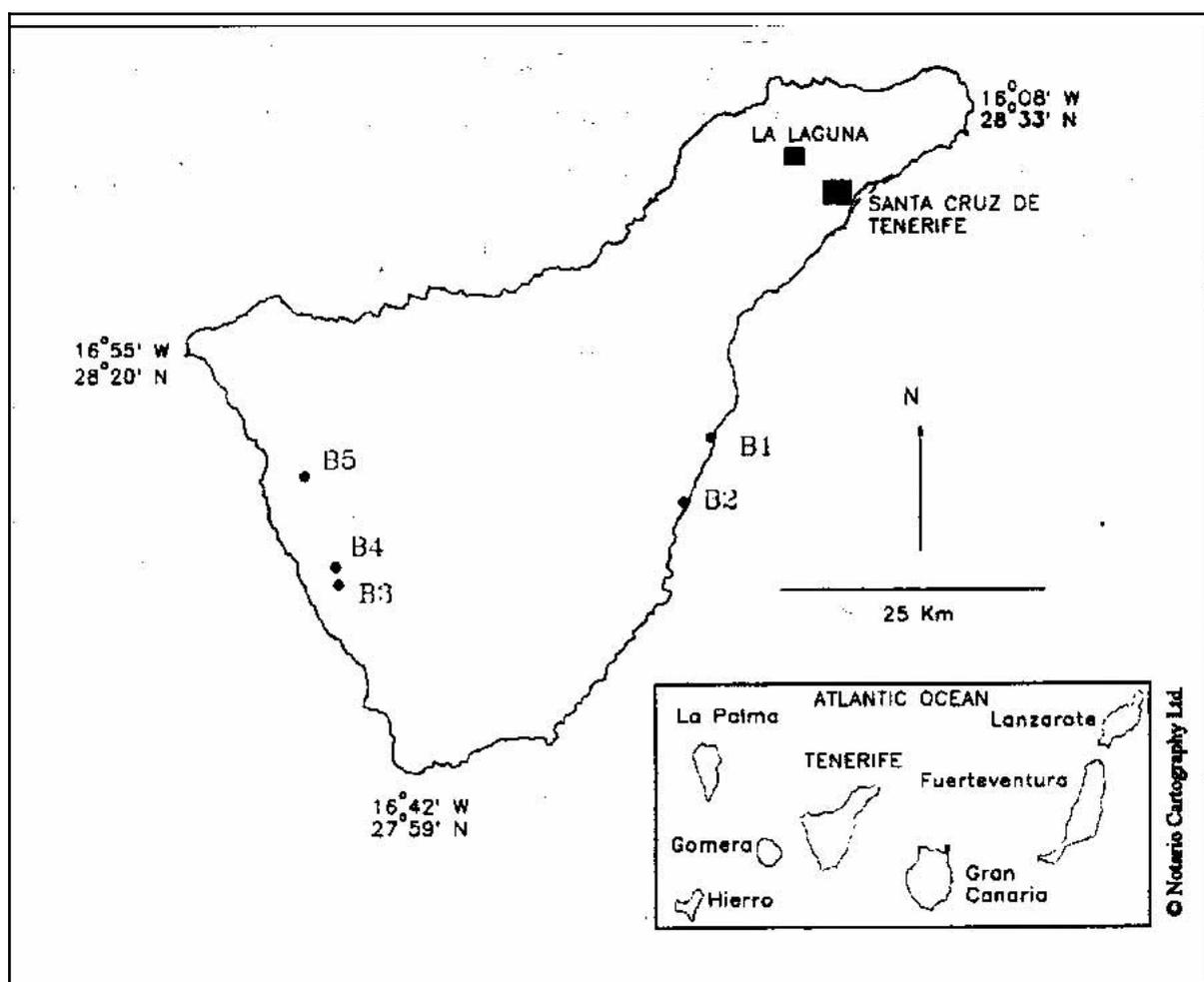


Figura 15. Localización de las muestras en el mapa de la Isla de Tenerife.

1.2. MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

1.2.1. Análisis total.

El contenido en elementos mayoritarios y minoritarios de las cinco rocas seleccionadas se ha determinado mediante fluorescencia de Rayos X (XRF) en los laboratorios ARL (*Applied Research Laboratories*), en Ecublens, Suiza, usando un espectrómetro ARL-8410, y en los laboratorios Siemens en Karlsruhe, Alemania, en este caso con un espectrómetro SRS 3000 de Siemens. Se ha tomado el promedio de las dos determinaciones como resultado definitivo. Para su análisis, las muestras se pulverizaron y prensaron en forma de pastillas.

1.2.2. Difracción de Rayos X.

El estudio por difracción de Rayos X se efectuó en un difractor Philips PW-1720, usando radiación CoK α y aplicando al tubo una intensidad de 20 mA y un voltaje de 40 kV. Las muestras se analizaron mediante el método del polvo desorientado, para un recorrido del goniómetro entre 10° y 60° para 2 θ , con una velocidad de barrido de 2°•min⁻¹. Los registros se obtuvieron en modo digital mediante el acople al equipo original de una tarjeta de conversión analógico-digital (A/D) PC-Labcard 718, conectada a un ordenador tipo PC compatible.

1.2.3. Microscopía óptica.

La observación por microscopía óptica se realizó en láminas delgadas de unas 30 μ m, preparadas por desbastado y pulido de la muestra original. Se usó un microscopio petrográfico de la firma Carl Zeiss.

1.2.4. Determinación de las curvas de viscosidad.

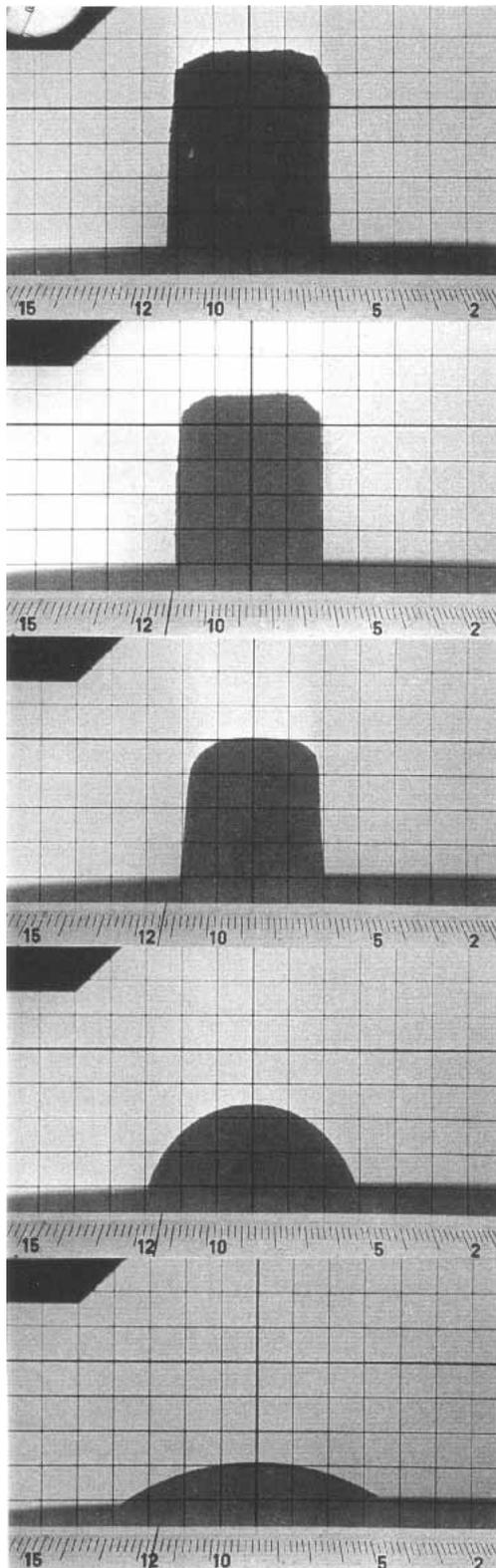
Para la determinación de las curvas de viscosidad se utilizó el método indirecto denominado Microscopía Óptica de Calefacción (MOC), que consiste en someter a la muestra, previamente pulverizada y prensada, a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta la fusión. Durante el proceso, y mediante una cámara fotográfica, se toman imágenes que muestran

la geometría de la probeta a medida que aumenta la temperatura. Según esa geometría se obtienen los siguientes cuatro puntos fijos de viscosidad:

- Principio de Sinterización: punto inicial de contracción, en el que comienzan a disminuir las dimensiones de la probeta = 10^{10} dPa•s
- Punto de Reblandecimiento: suavización de los bordes de la probeta = 10^6 dPa•s
- Punto de Media Bola: el contorno de la probeta adopta una forma semicircular = $10^{4.5}$ dPa•s
- Punto de Fluidez: se produce el "mojado" del soporte = $10^{4.2}$ dPa•s

En la **figura 16** se representa una secuencia típica para un análisis por MOC.

Las determinaciones de microscopía de calefacción se realizaron en el Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C. (Arganda del Rey, Madrid), por medio de un microscopio de alta temperatura Leitz-II-A-P, prensando las muestras en probetas cilíndricas de 2 mm de diámetro por 3 mm de altura. La velocidad de calentamiento fue de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Punto inicial del ensayo

Principio de Sinterización

Punto de Reblandecimiento

Punto de Media Bola

Punto de Fluidez

Figura 16. Secuencia de imágenes típica de microscopía de calefacción, a medida que aumenta la temperatura, mostrando los diferentes puntos fijos en función de la geometría de la probeta.

2. OBTENCIÓN DE LAS FIBRAS.

2.1. DISEÑO DEL MECANISMO DE FIBRADO.

Entre los diferentes sistemas para la obtención de fibras descritos en la Introducción, hemos escogido una adaptación del **proceso J.M. (apartado 5.3.1.1.)**, por tratarse del más extendido en la industria de la lana de roca y escoria. Como podemos recordar, consistía en la dispersión del chorro de material fundido por una serie de rotores cilíndricos, dispuestos a alturas correlativas. En los procesos industriales el número habitual de rotores es cuatro; en nuestro caso hemos simplificado el mecanismo a sólo dos rodillos dispuestos a la misma altura, según se representa en la **figura 17b**. El material empleado en los rodillos es grafito.

El material fundido se deja caer entre los dos rodillos para su dispersión en gotas que, por estiramiento, generan las fibras. Uno de los rotores está directamente acoplado a un motor eléctrico que gira a 10 000 rpm; el segundo rotor toma el movimiento del primero por medio de una junta tórica.

El mecanismo de fibrado se instaló en una estructura prismática, que incluye un horno tubular vertical para la fusión del material y el recipiente para la recogida de las fibras, tal como se reproduce en la **figura 17a**. En el interior del horno se coloca el crisol con el material a fibrar, que en todos los casos se ha fundido a 1400°C durante 30 min. Justo bajo el horno se sitúa el sistema de fibrado, de manera que, pasado el tiempo de fusión, se libera un orificio practicado en la base del crisol y el material fundido fluye entre los rodillos, transformándose en un entramado de fibras. Este mecanismo está montado en una plataforma que permite su movimiento en las tres direcciones del espacio, por lo que se puede centrar su posición con el eje del horno y regular la distancia a su base. Como se puede apreciar, el proceso es discontinuo, pues una vez fibrado el contenido de un crisol, hay que sacarlo y esperar para fundir el siguiente.

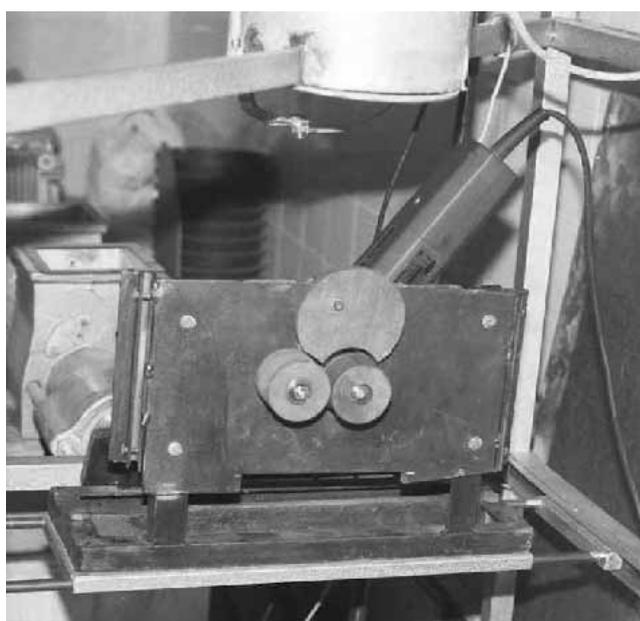
El horno consiste en un módulo de resistencias eléctricas de disiliciuro de molibdeno de la firma Kanthal, modelo SMU 100, capaz de alcanzar 1700°C en atmósfera de aire. Los crisoles empleados son de tipo silico-aluminoso.

Figura 17a. Estructura completa del horno empleado en la obtención de las fibras.

HORNO ,
SISTEMA DE FIBRADO ,
EQUIPOS ELÉCTRICOS Y ZONA DE RECOGIDA DE LAS FIBRAS ,



Figura 17b. Detalle del mecanismo de fibrado.



2.2. MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS.

2.2.1. Análisis químico.

La composición química de las fibras se determinó, al igual que la de las materias primas, por fluorescencia de Rayos X, en este caso en los laboratorios de Oxford Instruments, mediante un equipo ED 2000 de esa marca. Las muestras se pulverizaron y prensaron en forma de pastillas para su análisis.

Paralelamente, para las muestras de fibra experimental y las cuatro muestras de lana mineral comercial, se determinó el contenido en elementos mayoritarios por una vía alternativa: el método de *BEABARREDO y POLO DÍEZ (1976)*. Se pesan 0,2 g de muestra seca, previamente molida y pulverizada ($<0.01\text{mm}$), en un crisol de platino y se añade 1g de fundente, que consiste en una mezcla 1:1 en peso de Li_2CO_3 y HBO_3 . Una vez homogeneizado manualmente, se introduce el conjunto en horno a 1025°C durante 25 min, removiéndolo pasados los 10 primeros min.

Transcurrido el tiempo de fusión, se saca el crisol del horno y se enfría rápidamente en un baño de agua destilada, añadiendo unas gotas de ésta en su interior. A continuación se pone el crisol al baño maría, en el interior de un vaso de precipitados, a $80\text{-}90^\circ\text{C}$. Se coloca dentro del crisol una barra imantada recubierta de teflón y el conjunto se pone sobre un agitador magnético. Se procede entonces a disolver el fundido añadiendo poco a poco alícuotas de ácido nítrico concentrado (65%), hasta completar 2 mL. Después de cada adición del ácido, se añaden unas gotas de agua destilada para evitar la precipitación de la sílice.

Una vez disuelto el fundido, se enfría la solución a temperatura ambiente y se añaden 1.5 mL de ácido fluorhídrico (35%) y 8 mL de una solución al 5 % (peso:volumen) de ácido bórico. La solución se enrasa a 100 mL con agua destilada y se conserva en botes de polietileno.

Las concentraciones de elementos se determinan por espectrofotometría de absorción atómica, emisión para los elementos alcalinos. Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 3100.

2.2.2. Análisis Microestructural y Microanalítico.

El estudio de las fibras experimentales por microscopía electrónica de barrido se efectuó en un microscopio Hitachi S450, previo recubrimiento de las muestras con una capa de oro. Las muestras comerciales de lana mineral se estudiaron en el Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C. (Arganda del Rey, Madrid) mediante un microscopio Zeiss DSM-950, equipado con una microsonda Tracor Northem ZX-II para el análisis por dispersión de energías de Rayos X (EDX).

Las fibras experimentales se caracterizaron, además, por microscopía electrónica de transmisión, en un equipo Siemens, igualmente en el Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C. Para ello se empleó la técnica de réplica directa de carbón sobre superficies de fractura recientes de las fibras, atacadas con HF, al 2%, durante 15 s (*RINCÓN, 1984*).

2.2.3. Difracción de Rayos X.

El estudio por DRX tanto de las fibras experimentales como de las comerciales se llevó a cabo según lo descrito en el apartado 1.2.2. para las materias primas.

2.2.4. Análisis Térmico Diferencial.

Las muestras de fibras experimentales y comerciales, previamente pulverizadas, se estudiaron por la técnica de análisis térmico diferencial (ATD) en un equipo Perkin-Elmer DTA 1700, en atmósfera de aire y a una velocidad de calentamiento de $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Esta técnica registra las diferencias de temperatura entre la muestra objeto de estudio y una sustancia de referencia, -alúmina calcinada en nuestro caso, cuando ambas muestras son sometidas a idénticos regímenes de flujo de calor en un horno calentado a velocidad constante.

En el registro gráfico obtenido (o termograma) aparecen una serie de efectos exotérmicos o endotérmicos, según sea positiva o negativa la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. Estos efectos están ligados a las distintas reacciones y cambios estructurales que tienen lugar en la muestra, y que suponen un intercambio de calor, como descomposiciones, combustiones, cambios de estado, cristalizaciones, etc.

Esta técnica resulta fundamental para conocer la tendencia a la desvitrificación de un vidrio, así como las temperaturas de formación de las fases cristalinas que se corresponden con las posiciones de los picos exotérmicos (*STRNAD, 1986; BROWN, 1988*).

2.2.5. Resistencia mecánica a la tracción.

La resistencia mecánica a la tracción de las fibras se determinó en el Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C. en una máquina de ensayos Adhamel-Lomargy Autotrac Mod. DY30, equipada con una célula de carga de 10N. Se ensayaron filamentos de unos 5 cm de longitud, extraídos uno a uno del entramado de fibras que constituyen las muestras.

3. ENSAYOS DE TRATAMIENTO TÉRMICO.

El tratamiento térmico de las fibras se efectuó en horno eléctrico, en atmósfera de aire, a la temperatura establecida en cada caso. Una vez transcurrido el tiempo de tratamiento, las fibras se extrajeron del horno, dejándolas enfriar al aire hasta temperatura ambiente. Una parte se pulverizó para su estudio por DRX, y de la restante, se tomó una muestra para su análisis microestructural por MEB.

El estudio por DRX se efectuó según lo descrito en el apartado 1.2.2. para las materias primas. La microscopía electrónica de barrido se realizó, como para las fibras sin tratar, en un microscopio Hitachi S450, sobre las muestras previamente metalizadas con oro.

4. ENSAYOS DE CORROSIÓN ALCALINA.

El experimento de resistencia a la corrosión con disoluciones de NaOH 1N y Ca(OH)₂ saturado, ambas a 70°C, está basado, fundamentalmente, en los trabajos de *SCARINCI et al.*, 1984, 1985 y 1986, sobre resistencia al ataque alcalino de diversos tipos de fibra de vidrio.

De cada tipo de fibra ensayado, previo lavado con agua destilada, se pesó 1.5 g de muestra y se introdujo en un contenedor de polietileno de alta densidad (HDPE). Se añadieron 200 mL de la solución de tratamiento recién preparada, volumen que asegura un recubrimiento perfecto de las fibras. Se aplicó una corriente de N₂ para evitar la contaminación por CO₂ y se cerraron firmemente los botes, introduciéndose a continuación en estufa a 70°C. Este proceso se repitió para cada tiempo del tratamiento: 1, 4, 7, 14, 28 y 42 días, es decir, 6 botes por muestra, para cada solución de ataque. Durante el tratamiento el recipiente no fue agitado con el fin de reproducir, en lo posible, las condiciones estáticas que encontrarían las fibras en el caso real del cemento.

Pasado el tiempo de tratamiento, el contenido de los botes se filtró a través de papel resistente a los álcalis (previamente tarado), lavándose repetidamente con H₂O destilada. Los líquidos del lavado se enrasaron a 250 mL, pasando a ser lo que denominamos **extractos del lavado directo**. El residuo retenido por el filtro se lavó con ácido acético 2N, enrasándose los extractos a 100 mL (**extractos del lavado ácido**). Una vez secado el filtro con su contenido en estufa a 110°C, y se determinó la pérdida en peso, a partir del peso inicial de fibra y del filtro. La fibra retenida por el filtro se analizó por MEB/EDX y por espectroscopía de fotoelectrones de Rayos-X (XPS).

Todos los extractos de lavado se analizaron químicamente por espectrofotometría de absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 3100, determinando Si, Al, Fe, Mg, K, además de Ca para el ataque con solución de NaOH y Na para el ataque con solución de Ca(OH)₂.

4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Los microscopios usados para el estudio por MEB fueron un JEOL 5400 con espectrómetro Link, operando a 15kV, del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto Eduardo Torroja del C.S.I.C., en Madrid, un Zeiss DSM-950 con espectrómetro Link, del Instituto de Ciencias Medioambientales del C.S.I.C., en Madrid, y un Hitachi S-2500, en este caso a 20kV, del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Valencia. Este último cuenta además con una microsonda Kevex-800, con la que se realizaron las determinaciones por dispersión de energías de rayos X (EDX). Para ello se utilizó el programa de corrección ZAF de COLBY (1968), que tiene en cuenta, por patrones internos teóricos, las modificaciones de: Número Atómico (Z), Absorción (A) y Fluorescencia (F).

4.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X.

La espectroscopía de fotoelectrones se basa en el efecto fotoeléctrico. Al irradiar la muestra con una radiación electromagnética apropiada, un cuanto de energía $h\nu$ es absorbido por un átomo permitiendo la emisión de un electrón. Si la radiación está en el rango de los rayos X, se emplean generalmente las líneas MgK ($h\nu = 1253.6$ eV) y AlK ($h\nu = 1486.6$ eV) y la técnica se conoce por las siglas XPS (del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Los electrones desprendidos por la muestra se recogen en un analizador para determinar su energía cinética, y finalmente en un detector para determinar la intensidad.

La espectroscopía XPS permite la determinación precisa de los niveles de energía de procedencia del electrón, mediante la relación de conservación de energías:

$$E_B = h\nu - E_K$$

donde E_B es la energía de enlace (*binding energy*) y E_K esa energía cinética del electrón. Esta relación es una aproximación bastante simple al proceso real que tiene lugar, pero resulta suficientemente ilustrativa. Así pues, conocida la energía de excitación $h\nu$ (a partir de la fuente empleada), basta medir la energía cinética para determinar la energía de enlace, que va a depender del elemento y de su entorno químico. Los espectros obtenidos se expresan en

intensidad, en nº de cuentas por segundo (cps), frente a la energía de enlace, en eV. Recogen una serie de picos correspondientes a las energías en que aparecen fotoelectrones. La notación empleada para cada línea consiste en el símbolo del elemento, seguido por el nivel electrónico del que procede el electrón. Así, por ejemplo, la línea C1s corresponde al nivel 1s del carbono y la Fe2p al nivel 2p del hierro, que a su vez se descompone en Fe2p_{1/2} y Fe2p_{3/2}.

La profundidad de muestra analizada depende de varios factores como el nivel de energía del electrón transmitido, y el recorrido libre medio del electrón en el sólido. Por término medio se corresponde con unos 50-100 D.

El estudio por XPS se realizó en un espectrómetro Kratos XSAM-800 usando radiación MgK ($h\nu = 1253.6$ eV). La presión en la cámara de análisis durante las medidas fue menor de 10^{-9} torr. El analizador, de tipo hemisférico concéntrico, operó en modo FRR (*Fixed Retarding Ratio*) que mantiene fijo el factor de retardo de la energía cinética con que entran los electrones, por lo que varía constantemente la energía de transmisión acorde con la energía cinética. En estas condiciones la sensibilidad es óptima para elementos como el Si, Al y Ca, aunque menor para los elementos de transición. Antes de tomar los espectros, las muestras se desbastaron en superficie por bombardeo con iones Ar⁺ durante unos minutos, para su limpieza.

5. ENSAYOS DE CORROSIÓN ALCALINA CON TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO DE LAS FIBRAS.

Para conocer el efecto de un breve tratamiento térmico sobre la resistencia química de las fibras al medio alcalino, se procedió a la cocción de las muestras en horno eléctrico a 600°C durante 30 y 60 min, en atmósfera de aire. Pasado el tiempo de tratamiento se enfriaron al aire hasta temperatura ambiente.

Se tomó una porción para su estudio por MEB/EDX, con los mismos equipos descritos en el apartado 4.1., y el resto se sometió a ensayos de corrosión química con soluciones de NaOH 1N y Ca(OH)₂ saturado, ambas a 70°C, siguiendo el mismo protocolo de los ensayos de corrosión

alcalina descrito en el apartado 4.. La única salvedad fue que sólo se trataron durante 7, 14 y 28 días.

6. PROBETAS DE CEMENTO REFORZADO CON FIBRAS.

Con el objeto de tener una primera evaluación del rendimiento real en cemento de las fibras obtenidas experimentalmente, se recurrió a la fabricación de probetas prismáticas de cemento/fibra. Se valoró el efecto de la fibra a partir de la resistencia a la flexión de estos materiales compuestos.

Se empleó un cemento tipo Portland cuya composición química se indica en la siguiente tabla:

Tabla 10. Composición química del cemento tipo Portland empleado.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P.F.
18.94	5.88	3.47	1.54	62.19	0.94	0.83	2.65	1.59

*Fe total.

La fabricación, conservación y rotura de las probetas se realizó siguiendo, básicamente, la norma europea EN 196-1 (UNE 80-101/88) sobre la determinación de resistencias mecánicas de cementos. Esta norma está originalmente prescrita para cemento sin fibra, por lo que la hemos adaptado a nuestro caso. No se usó árido en la fabricación de las probetas, y la proporción de fibra respecto al cemento fue de 0.5 en peso, para todas las muestras. La relación agua/cemento fue de 0.5 en peso, lo cual asegura una buena manejabilidad de la mezcla y una aceptable distribución de las fibras. Para el amasado se mezcló previamente la fibra con el agua en la amasadora recogida en la norma, añadiendo posteriormente el cemento, respetando los tiempos y velocidades de amasado indicados en la referida norma.

Para cada edad de rotura se fabricó una serie de tres probetas, de dimensiones 40×40×160 mm cada una, que se conservaron en condiciones de temperatura (20°C) y humedad (>90%) controladas.

Los tiempos de rotura escogidos fueron 7, 28 y 42 días, tras los cuales las probetas se rompieron a flexión bajo carga en 3 puntos, según el esquema de la **figura 18**. Se tomó el valor medio de la rotura de las tres probetas como la resistencia a la flexión del material compuesto de cemento con cada fibra, para la edad correspondiente.

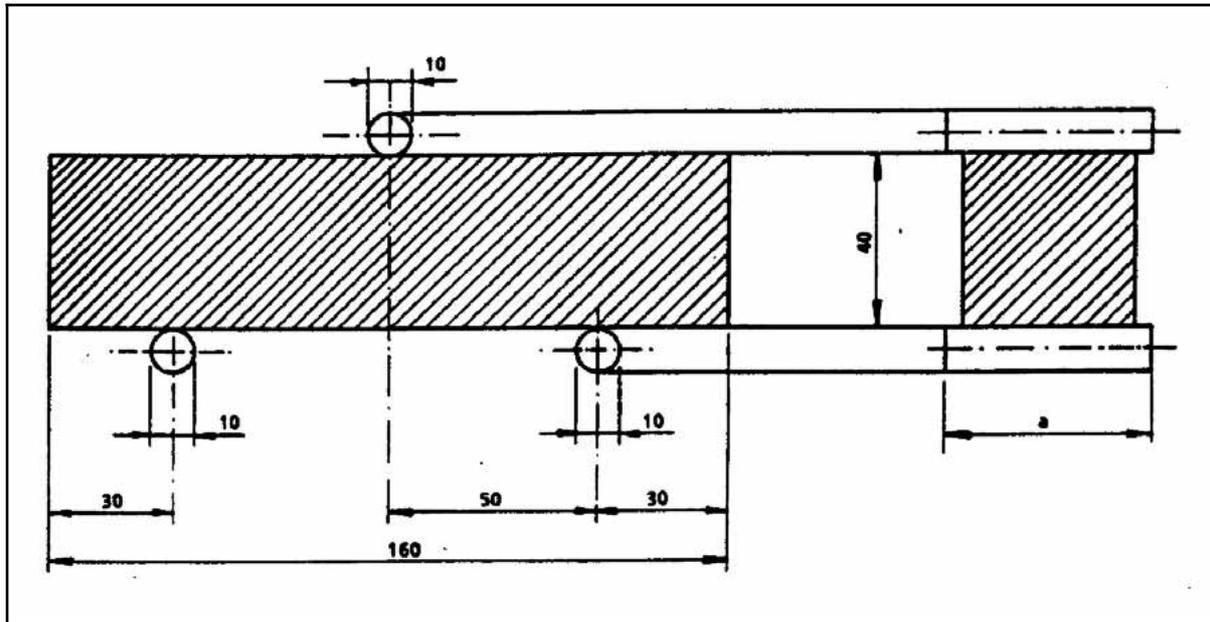


Figura 18. Esquema del dispositivo de rotura a flexión de las probetas de cemento con fibras. Medidas en mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

1.1. ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL.

En las **tablas 11 y 12** se presentan los análisis químicos de los elementos mayores y menores para las rocas muestreadas, junto a la norma CIPW. Si se compara el contenido en elementos mayores con la composición media de las rocas basálticas (**tabla 9**), se observa que sólo las muestras B1 y B5 se ajustan a ella, aunque con un contenido en óxido titanio ligeramente superior. La muestra B2 tiene mayor contenido en aluminio y menor en hierro, respecto a lo general en los basaltos. Las muestras B3 y B4 se diferencian claramente de las otras tres, destacando el mayor contenido en silicio y álcalis.

En **la figura 19** se representan la muestras en un diagrama TAS (sílice frente a suma de álcalis). Se observa que las muestras **B1 y B5** se sitúan en la zona tefrita-basanita, **B2** en la zona correspondiente a traquiandesita (en el límite con el traquibasalto), al igual que **B4** (casi en el borde de la zona traquita) y, por último, la muestra **B3** se puede considerar como traquita.

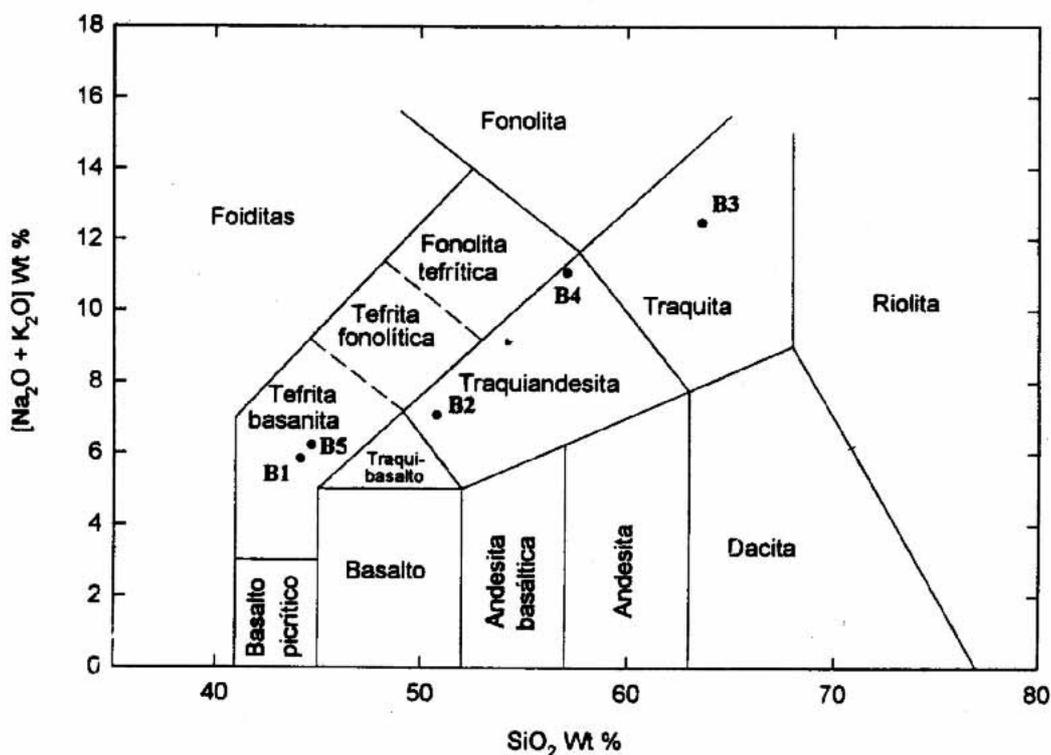


Figura 19. Clasificación TAS de las rocas muestreadas.

Tabla 11. Análisis químico, en % en peso, de elementos mayores para las rocas muestreadas*.

Muestra	B1	B2	B3	B4	B5
SiO ₂	43,20	50,00	62,69	57,78	44,20
Al ₂ O ₃	15,60	18,40	16,76	18,65	16,70
Fe ₂ O ₃	3,17	2,69	2,37	3,88	3,16
FeO**	7,96	4,92	0,90	1,00	8,77
MnO	0,18	0,20	0,21	0,16	0,17
MgO	5,32	2,96	0,83	1,43	4,91
CaO	11,50	8,38	1,29	4,99	10,30
Na ₂ O	4,85	5,22	7,44	7,44	4,82
K ₂ O	0,85	1,74	4,86	3,77	1,33
P ₂ O ₅	1,13	1,24	0,24	0,59	0,98
TiO ₂	4,09	2,73	0,88	1,43	3,60
SO ₃	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02
P.F.	1,80	1,18	0,57	0,21	0,41
TOTAL	99,69	99,69	99,06	101,35	99,37

Tabla 11 (cont.). Norma CIPW para las rocas muestreadas.

Muestra	B1	B2	B3	B4	B5
Apatito	2,42	2,69	0,52	1,28	2,12
Ilmenita	7,57	5,12	1,66	2,42	6,72
Magnetita	4,48	3,85	1,03	-	4,51
Ortoclasa	4,88	10,12	28,53	21,95	7,71
Albita	15,37	37,00	57,70	45,85	16,43
Anortita	17,78	21,30	-	6,27	19,62
Diópsido	26,40	10,11	4,28	8,68	20,72
Olivino	5,65	4,80	0,33	-	8,34
Nefelina	13,29	3,51	0,58	8,77	12,77
Actinolita	-	-	3,34	-	-
Hematites	-	-	0,49	3,83	-
Perovskita	-	-	-	0,35	-
Wollastonita	-	-	-	1,72	-

* Análisis realizados en los laboratorios ARL (Ecublens, Suiza) y Siemens AG (Karlsruhe, Alemania).

** El FeO se determinó en el Dpto. de Edafología y Geología de la ULL.

Tabla 12. Análisis químico, en ppm, de los elementos menores para las rocas muestreadas*.

Muestra	B1	B2	B3	B4	B5
Ba	620	910	2690	980	630
Co	160	94	36	45	120
Cr	160	110	-	-	60
Cu	120	50	-	-	100
Ga	70	30	42	33	40
Nb	70	140	290	250	70
Ni	100	50	-	-	100
Pb	23	23	19	24	34
Rb	30	50	110	91	50
Sr	780	1120	130	1500	760
V	560	310	19	130	530
Y	40	50	57	37	40
Zn	100	110	110	47	110
Zr	270	460	1000	980	230

1.2. ANÁLISIS MINERALÓGICO.

1.2.1. Difracción de rayos-X (DRX).

En las **figuras 20 a 22** se representan los difractogramas de las cinco muestras de rocas, indicando el espaciado de cada reflexión y la fase a la que corresponde. A continuación se indican las fases detectadas, por orden de importancia, en cada una de las muestras. Hay que reseñar la complejidad que entraña la identificación de estas fases por DRX, si se tiene en cuenta que las principales (piroxenos, plagioclasas, feldespatos y olivinos) son soluciones sólidas, existiendo una notable variación entre los extremos de una misma serie, con la consiguiente desviación de las reflexiones. En cualquier caso, se han tratado de identificar los casos de mayor coincidencia con las fichas del JCPDS**.

Muestra B1: Clinopiroxeno (augita), plagioclasa, analcima y olivino.

Muestra B2: Plagioclasa, clinopiroxeno (augita) y analcima.

Muestra B3: Feldespato (anortosa), clinopiroxeno, plagioclasa.

Muestra B4: Feldespato (anortosa), plagioclasa, clinopiroxeno.

Muestra B5: Clinopiroxeno (augita), plagioclasa y olivino (forsterita).

* Análisis realizados en los laboratorios ARL (Ecublens, Suiza).

** Joint Committee on Powder Diffraction Standards (International Centre for Diffraction Data).

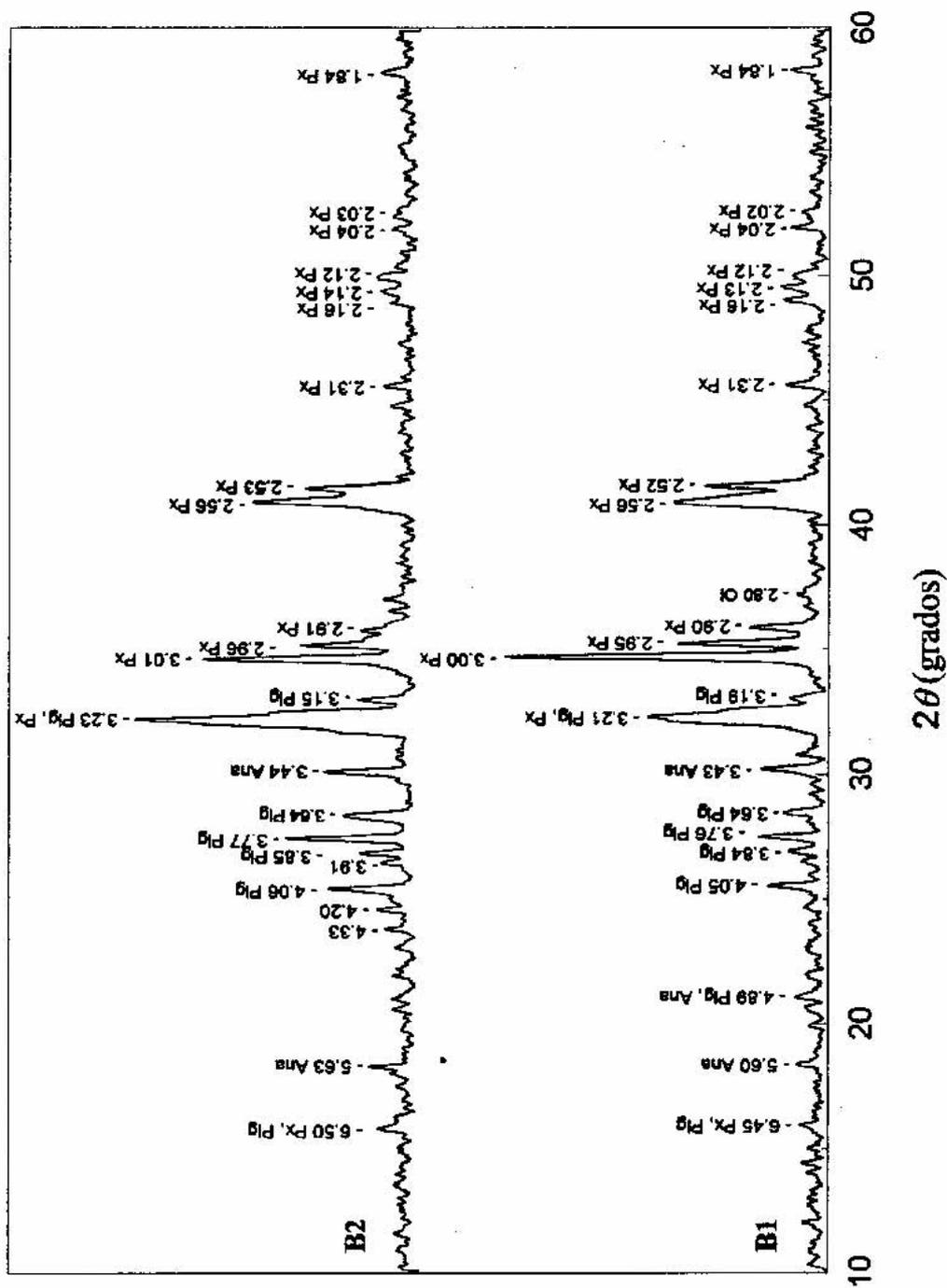


Figura 20. Difractogramas de rayos X para las muestras B1 y B2. Se indica el espaciado en Å de cada reflexión.
 Rad. CoK α . Px: piroxeno; Pg: plagioclasa; Ana: analcima; Ol: olivino

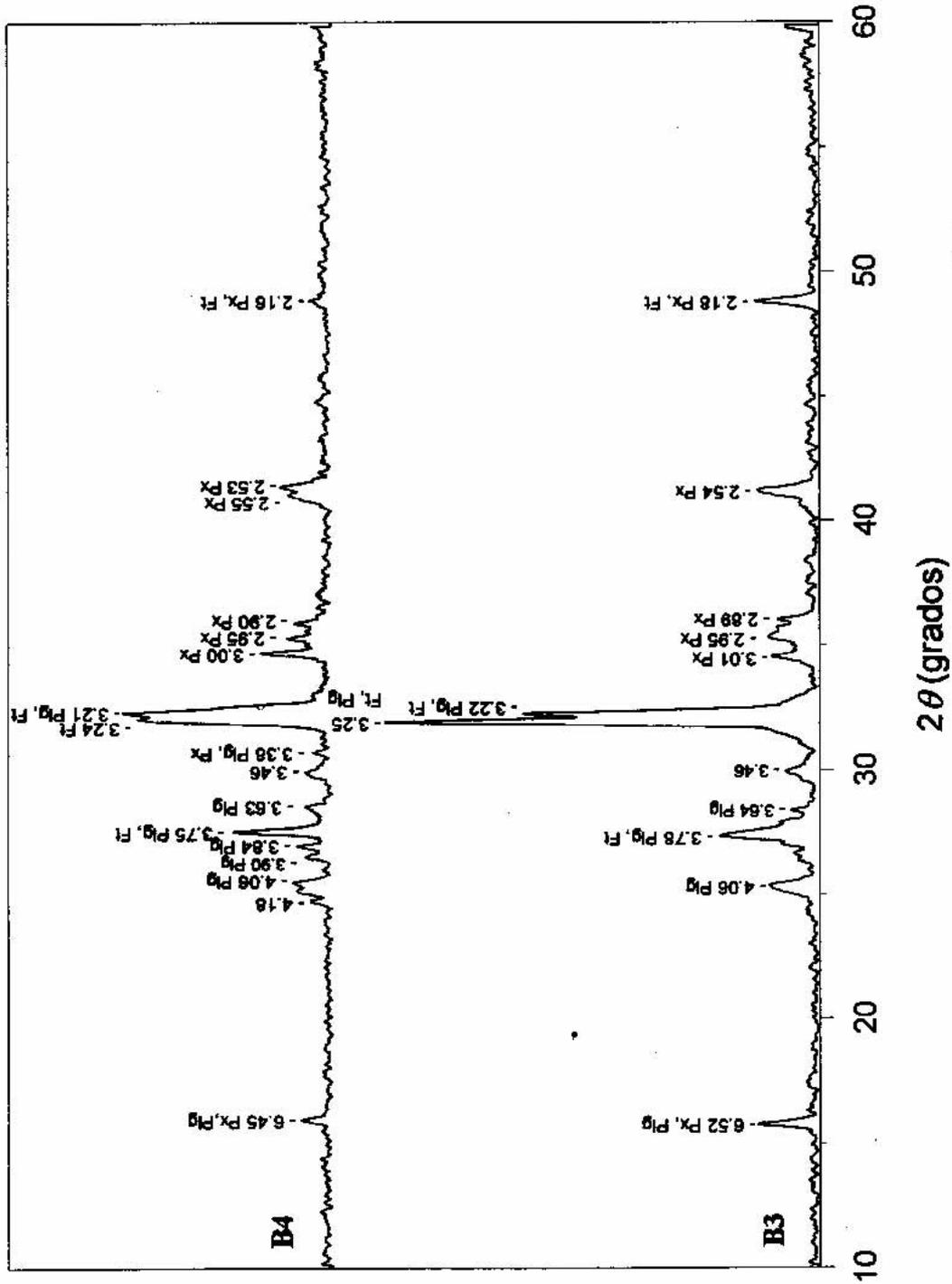


Figura 21. Difractogramas de rayos-X para las muestras B3 y B4. Se indica el espaciado en Å de cada reflexión.

Rad. K α . Px: clinopiroxeno; Plg: plagioclasa; Ft: feldespato.

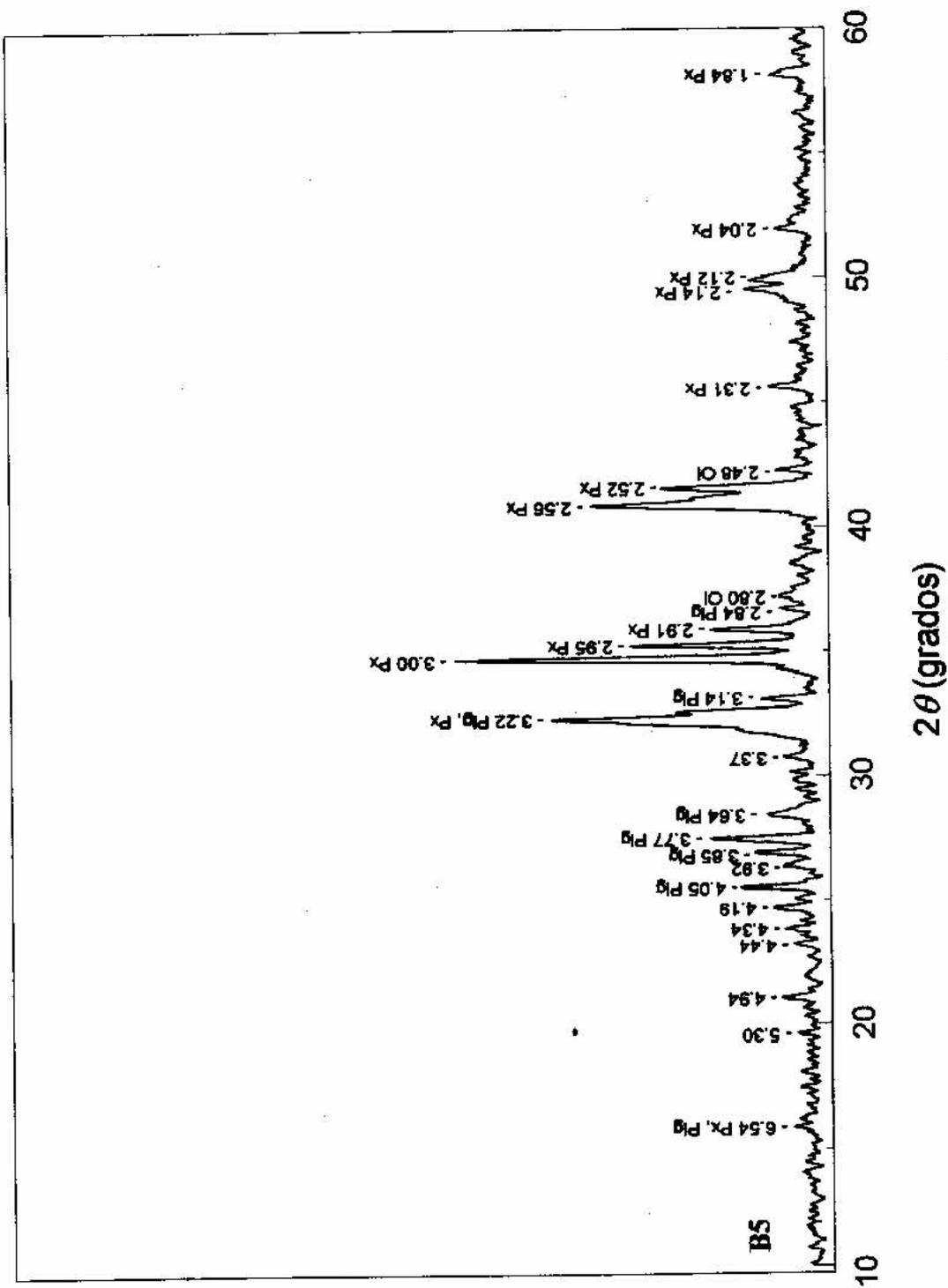


Figura 22. Difractograma de rayos-X para la muestra B5. Se indica el espaciado en Å de cada pico. Radiación $\text{CoK}\alpha$.
Px: clinopyroxeno; Plg: plagioclasa; Ol: olivino.

1.2.2. Petrografía.

En la **Lámina 1** se muestra el aspecto de las rocas al microscopio óptico. La petrografía de cada una de ellas es la siguiente:

B1: Basalto augítico-olivínico. Textura porfídica con fenocristales de augita y olivino, éste con aureola de reacción (signo de inestabilidad con la matriz). Matriz microcristalina constituida por plagioclasas, clinopiroxeno y olivino. Presenta gran abundancia de opacos, tanto fenocristales como microcristales de la matriz. Los fenocristales de clinopiroxeno tienen formas de subidiomorfos a idiomorfos, y los de olivino de subidiomorfos a alotriomorfos. Como minerales accesorios presenta apatito, y como secundarios zeolita y carbonatos que rellenan las abundantes fisuras presentes, tanto en la matriz como en los fenocristales.

B2: Traquibasalto de textura porfídica con fenocristales de augita, de anfíbol (posiblemente hornblenda) muy corroído, y de opacos. Matriz de textura traquítica formada por plagioclasas, agujas de clinopiroxeno y opacos. Se observa la formación de zeolita en las fisuras y en los huecos dejados por otros minerales.

B3: Traquita de textura traquítica-porfídica seriada, con fenocristales de feldespato (anortosa) y anfíbol (hornblenda) parcialmente corroído. El feldespato está frecuentemente maclado. Todos los fenocristales son idiomorfos. Matriz traquítica formada por microcristales de feldespato alcalino. Algunos microcristales ocasionales de augita-egirina y de opacos. Inclusiones de apatito (esporádico), feldespato alcalino, opacos y, posiblemente, también clinopiroxeno.

B4: Traquita-fonolita de textura traquítica no porfídica. Microcristales mayoritariamente de feldespato alcalino (anortosa), aunque también presenta augita-egirina. Tiene escasos fenocristales, que son de hornblenda con aureolas de reacción y augita (sin alterar). Aparecen también opacos y, en cantidades accesorias, apatito.

B5: Basalto olivínico-augítico, de textura porfídica. Fenocristales de olivino y augita sin aureolas de reacción (estables con la matriz). Matriz microcristalina formada por plagioclasas, clinopiroxeno (augita) y opacos. Hay apatito como mineral accesorio pero esporádico.

Lámina 1. Petrografía de las rocas seleccionadas (microscopio óptico luz transmitida), columna izquierda con nícoles paralelos (fotos A, C, E, G, I), derecha con nícoles cruzados (fotos B, D, F, H, J):

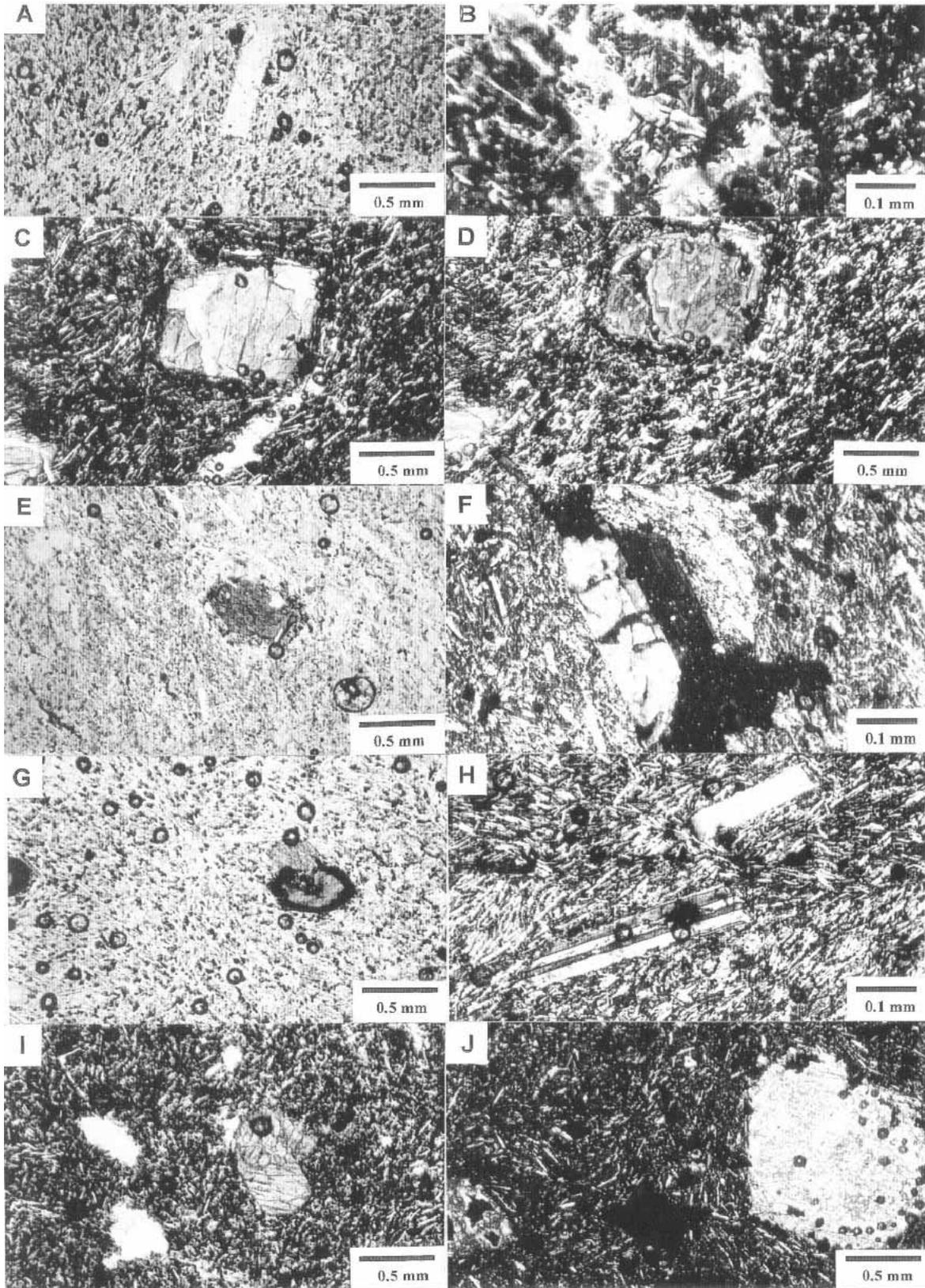
Fotos A y B.-Muestra B1. Basalto augítico-olivínico.

Fotos C y D.-Muestra B2. Traquibasalto.

Fotos E y F.-Muestra B3. Traquita.

Fotos G y H.-Muestra B4. Traquita-fonolita.

Fotos I y J. Muestra B5. Basalto olivínico-augítico.



1.3. CURVAS DE VISCOSIDAD.

En la **tabla 13** se recogen los valores para los puntos fijos de viscosidad de las muestras B1, B2 y B5, determinados mediante Microscopía Óptica de Calefacción. Los puntos de fluidez se encuentran por debajo de 1200°C. Resulta un tanto sorprendente que los valores para la roca B2 sean los más bajos de las tres muestras, cuando por su composición química debía ser al contrario. Los cálculos teóricos basados, precisamente, en la composición, corroboran la mayor viscosidad de la muestra B2 respecto de B1 y B5, a igualdad de temperatura. No se realizó esta medida a las muestras B3 y B4 porque su elevado contenido en SiO₂ y Al₂O₃ determina mayores viscosidades y temperaturas de fusión, y por tanto no las hace idóneas para aplicar a un proceso de fibrado. Las experiencias previas con rocas similares (*PÉREZ ARENCIBIA, 1988*, y *PÉREZ ARENCIBIA y DE LA NUEZ, 1990*) han puesto de manifiesto las dificultades para fundir rocas de tipo sálico (fonolitas, traquitas, pómez) y colar el vidrio resultante.

Tabla 13. Temperaturas de puntos fijos de viscosidad () determinados por Microscopía de Calefacción.

MUESTRA	T _{sint} (°C) =10 ¹⁰ dPa s	T _{reb} (°C) =10 ⁶ dPa s	T _{½bola} (°C) =10 ^{4.5} dPa s	T _{fluidez} (°C) =10 ^{4.2} dPa s
B1	1035	1140	1157	1169
B2	1021	1119	1136	1155
B5	1029	1152	1161	1174

Las curvas de variación de la viscosidad frente a la temperatura (**figura 23**) presentan un cambio brusco de la viscosidad en un reducido intervalo de temperaturas. Así pues, una disminución de unos 100°C puede significar que el fundido solidifique.

Este comportamiento se corresponde con los denominados *vidrios cortos* (*FERNÁNDEZ NAVARRO, 1985*), ideales para un proceso de conformado automático, donde se requiere que el vidrio fundido, tras tomar su forma final, alcance la rigidez con la velocidad que exige el ritmo de fabricación. En el caso de que el intervalo de temperaturas correspondientes a 10³-10⁶ dPa•s de viscosidad sea superior a 400°C los vidrios se denominan largos, y son indicados para un conformado manual.

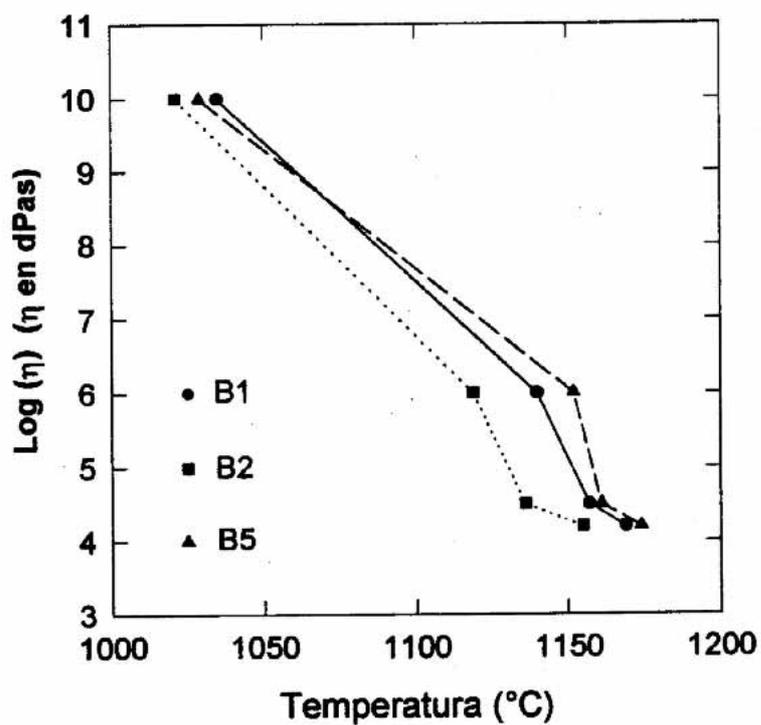


Figura 23. Variación del logaritmo de la viscosidad con la temperatura, para las rocas originales.

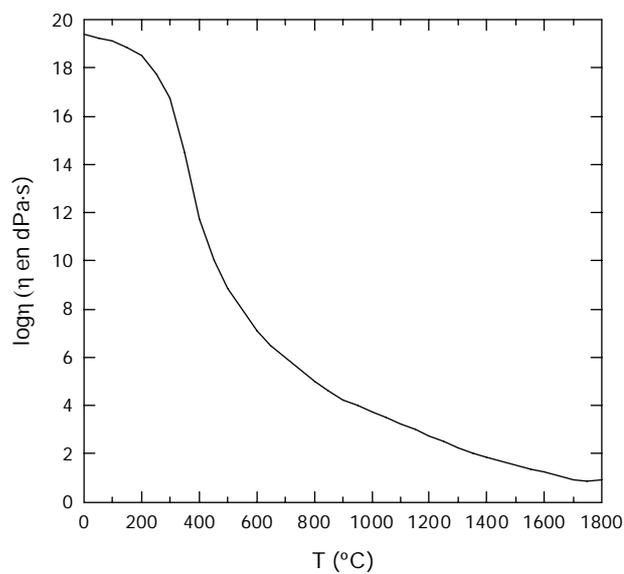


Figura 24. Curva característica de viscosidad-temperatura para un vidrio.

Fuente: FDEZ. NAVARRO, 1985.

La viscosidad es un factor esencial para predecir la facultad de un material fundido para la producción de lana mineral . Como se ha visto en los **apartados 4.4. y 5.3. de la Introducción**, todos los procesos de fabricación consisten en la dispersión de ese material fundido en pequeñas gotas que, por estiramiento, dan lugar a las fibras. Si la viscosidad de esas gotas es alta, difícilmente se podrán estirar y las fibras serán excesivamente gruesas. Por el contrario, si tienen la viscosidad adecuada, y ésta no aumenta bruscamente durante el enfriamiento, será posible que las gotas generen fibras muy finas, del orden de μm . Según *ZHILIN* (citado en *QUON y WANG, 1981*) el rango óptimo de la viscosidad para la formación de lana mineral es de 5 a 15 $\text{dPa}\cdot\text{s}$ para 1500 y 1400°C respectivamente. Por otra parte, según *LAKATOS et al., 1981*, la viscosidad del material fundido, en un proceso de formación de las fibras, debe estar en torno a 30 $\text{dPa}\cdot\text{s}$ para una temperatura media de 1371°C.

En nuestro caso, el punto fijo de viscosidad más bajo, determinado por el método indirecto de la microscopía de calefacción, es $10^{4.2}$ $\text{dPa}\cdot\text{s}$ (punto de fluidez), sensiblemente superior a los anteriormente citados. Sin embargo, si a partir de los puntos experimentales pudiéramos determinar la relación matemática entre la viscosidad (η) y la temperatura (T), sería posible predecir la temperatura a la que se alcanzaría la viscosidad considerada idónea para fibrar el material fundido.

En la **figura 24** se representa la curva característica de la variación de η frente a T para un vidrio. Muchos autores han tratado de deducir una relación matemática entre η y T, que permita conocer la viscosidad para cualquier temperatura. En principio, se puede describir mediante una relación exponencial tipo Boltzman (*FERNÁNDEZ NAVARRO, 1985; VOGEL, 1985*):

$$\eta = K \exp\left(\frac{G^*}{RT}\right) \quad (4)$$

donde η es la viscosidad, K es una constante, G^* es la energía de activación de la viscosidad, R es la constante de los gases y T es la temperatura. Tomando logaritmos resulta:

$$\ln \eta = \ln K - \frac{G^*}{RT} \quad (5)$$

Así pues, al representar $\ln \eta$ frente a $1/RT$ se obtendría una recta cuya pendiente es la energía de activación G^* . En la práctica se ha comprobado que, en el caso de vidrios fundidos,

el valor de η no es constante y la pendiente de la recta suele aumentar al disminuir la temperatura. Entre los numerosos intentos de modificar la expresión para hacerla más útil en la práctica, el más aceptado y que mejor se ajusta al comportamiento experimental es el de Vogel-Fulcher-Tammann, cuya expresión, conocida como **ecuación VFT**, es:

$$\ln \eta = A' + \frac{B'}{T - T_0} \quad (6)$$

donde A' , B' y T_0 son constantes. Según *VOGEL, 1985*, la ecuación VFT está en buen acuerdo con la práctica, por encima de la temperatura de transformación (T_g).

Como el \ln está relacionado con el \log mediante: $\ln = \frac{\log}{\log e}$ la expresión es igualmente válida en la siguiente forma:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (7)$$

Para determinar las tres constantes A , B y T_0 basta conocer tres parejas de valores viscosidad-temperatura.

En nuestro caso, de los cuatro valores experimentales (**tabla 13**), la única combinación de tres que da un resultado físicamente aceptable es la de $\eta = 10^{10}$, $10^{4.5}$ y $10^{4.2}$ dPa·s. La expresión obtenida para la ecuación VFT para las muestras B1, B2 y B5, usando esos tres puntos, se recoge en la **tabla 14**. Si se parte de otra combinación de pares (η , T), el valor de T_0 obtenido está dentro del intervalo de temperaturas de interés, llevando a una indeterminación en la viscosidad para esa temperatura. Así, por ejemplo, para B1, escogiendo los puntos a $\eta = 10^6$, $10^{4.5}$ y $10^{4.2}$ dPa·s, la expresión (7) toma la forma:

$$\log \eta = 3.49 + \frac{28.80}{T - 1128.53}$$

con T en °C.

Tabla 14. Expresión de la ecuación VFT a partir de los valores experimentales de la viscosidad.

Muestra	Expresión de la ecuación VFT	T para $\eta = 10^{1.5} \text{ dPa}\cdot\text{s}$
B1	$\log \eta = 3.02 + \frac{2172.02}{T-868.18}$	1345°C
B2	$\log \eta = 1.34 + \frac{571.84}{T-954.96}$	4561°C
B5	$\log \eta = 3.00 + \frac{2340.00}{T-849.00}$	1369°C

En la **tabla 14** se indica, así mismo, el valor de la temperatura correspondiente a una viscosidad de $10^{1.5} \text{ dPa}\cdot\text{s}$, calculado mediante las expresiones obtenidas. Para B1 y B5 los valores son satisfactorios, y están en el rango óptimo descrito por *LAKATOS et al., 1981* ($\eta = 10^{1.5} \text{ dPa}\cdot\text{s}$ a 1371°C). Sin embargo, B2 se aleja bastante del comportamiento ideal para fibrar, con una temperatura extremadamente elevada. No hemos de olvidar que estos valores no sino estimaciones deducidas a partir de la relación que más se aproxima al comportamiento real de la viscosidad frente a la temperatura, y cuya validez está limitada a un rango de viscosidad y temperatura. En el caso concreto de B2, si tomamos límites en la expresión VFT correspondiente (**tabla 14**) cuando T tiende a infinito, el resultado es 1.34, muy cercano al valor 1.5. Esto explica el elevado valor obtenido para la temperatura en ese punto, que no se corresponde con el comportamiento real, como se verá en las experiencias de fusión.

La viscosidad depende sensiblemente de la composición química, de tal modo que pequeños cambios en ésta se traducen en variaciones apreciables de la viscosidad. Se han propuesto diferentes modelos para determinar la viscosidad a partir de la composición química, entre los que destaca el de *BOTTINGA y WEILL, 1972*, para líquidos de silicatos magmáticos. *MESAROSĚ, 1990* aplica, con relativo éxito, este modelo a la obtención de lana mineral. En este mismo contexto *LAKATOS et al., 1981*, proponen una variante, basada también en los trabajos de *BOTTINGA y WEILL*, con aplicación a la formación de lana mineral.

Este modelo ha sido contrastado con medidas experimentales de la viscosidad en 25 composiciones del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-álcalis-FeO-Fe}_2\text{O}_3$. Los resultados indican que los valores calculados con el modelo están en muy buen acuerdo con los determinados

experimentalmente. La expresión que relaciona la temperatura (en °C) con la composición, para un valor determinado de la viscosidad, viene dada por:

$$T = A(MAM) \quad (8)$$

donde A es una constante y MAM es el denominado *Módulo de Acidez Modificado*, que tiene la siguiente expresión:

$$MAM = \frac{b_0 \cdot SiO_2 + b_1 \cdot Al_2O_3}{b_2 \cdot CaO + b_3 \cdot MgO + b_4 \cdot Alk + b_5 \cdot FeO + b_6 \cdot Fe_2O_3} \quad (9)$$

con todos los componentes en % en peso. Los valores de los diferentes coeficientes para los niveles de viscosidad $\log \eta = 1.5, 2.0$ y 2.5 (en dPa·s) son:

Coefficiente	$\log \eta = 1.5$	$\log \eta = 2.0$	$\log \eta = 2.5$
A	1375.76	1272.64	1192.44
b_0	122.29	117.64	112.99
b_1 (Al_2O_3)	1.06247	1.05336	1.03567
b_2 (CaO)	1.57233	1.42246	1.27336
b_3 (MgO)	1.61648	1.48036	1.43136
b_4 (Alk)	1.44738	1.51099	1.41448
b_5 (FeO)	1.92899	1.86207	1.65966
b_6 (Fe_2O_3)	1.47337	1.36590	1.20929
Desv. estándar (°C)*	6.4	9.4	12.9

*Valores obtenidos experimentalmente por LAKATOS et al., 1981.

En la **tabla 15** se incluyen los valores de la temperatura para esos tres puntos de viscosidad para las muestras B1, B2 y B5, calculados a partir de los datos del análisis químico (**tabla 11**), mediante la expresión **(8)**.

Tabla 15. Valores de la temperatura para puntos fijos de viscosidad, calculados a partir de la composición química (**tabla 11**) por la expresión (8).

Muestra	B1	B2	B5
T _{1.5} (°C)	1529.31	1715.96	1546.67
T _{2.0} (°C)	1387.99	1520.49	1393.68
T _{2.5} (°C)	1325.33	1427.44	1326.16

Como se puede observar, los valores de T_{1.5} para B1 y B5 son unos 200°C superiores a los obtenidos aplicando la ecuación VFT deducida a partir de los valores experimentales de la viscosidad (**tabla 14**). En el caso de B2, los valores de T_{1.5}, en ambas situaciones, son claramente diferentes; el obtenido a partir de la composición parece más factible en la práctica, en contraste con el deducido a partir de los datos experimentales (4561°C), excesivamente alto.

A partir de los datos de la **tabla 15** se han calculado los coeficientes de la ecuación VFT, con el siguiente resultado:

Tabla 16. Expresión de la ecuación VFT obtenida a partir de las temperaturas calculadas mediante la expresión (8), recogidas en la **tabla 15**.

Muestra	Expresión de la ecuación VFT
B1	$\log \tau = 0.70 \% \frac{291.89}{T-1162.86}$
B2	$\log \tau = 0.591.34 \% \frac{500.16571.84}{T-1165.35954.96}$
B5	$\log \tau = 0.71 \% \frac{311.75}{T-1151.98}$

Como resumen de todo lo anteriormente expuesto, en la **figura 25** se representan gráficamente, frente a T, los puntos experimentales de viscosidad, los calculados a partir de la composición química y las curvas VFT deducidas en ambos casos, para las muestras B1, B2 y B5.

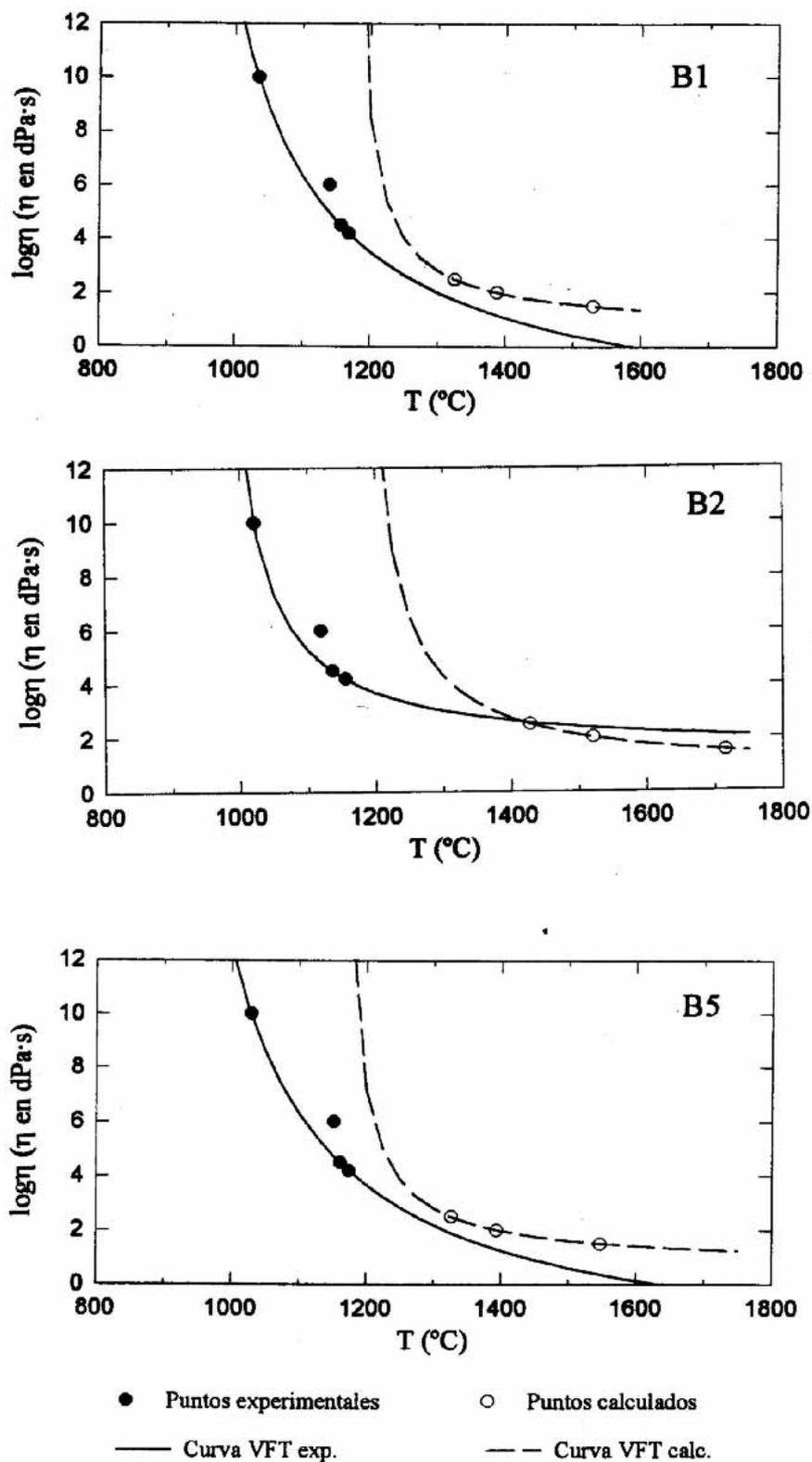


Figura 25. Representación, en gráficas de $\log \eta$ frente a T , de los valores experimentales de viscosidad, de los calculados a partir de la composición y de las curvas VFT deducidas a partir de ambos casos.

1.4. APTITUD DE LAS ROCAS MUESTREADAS PARA SU FIBRADO.

Debido a que la medida experimental de la viscosidad a las temperaturas consideradas (1300-1500°C) es complicada, en la práctica se recurre a la composición química para estimar la aptitud de un fundido en la obtención de lana mineral. Un parámetro así definido es el **Módulo de Basicidad**.

$$B = \frac{100 \cdot (\%SiO_2 - \%Al_2O_3)}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} \quad (10)$$

Para basaltos y diabasas fundidos está entre 0.65 y 0.75, y para escorias entre 0.70 y 0.75.

Otro parámetro, de uso más extendido que el anterior, es el denominado **Módulo de Acidez**, cuya fórmula más simple es:

$$\frac{a}{b} = \frac{\%SiO_2 + \%Al_2O_3}{\%CaO + \%MgO} \quad (11)$$

Ésta es una expresión bastante aproximada pues considera que los efectos del SiO₂, Al₂O₃, CaO y MgO son del mismo orden, y no tiene en cuenta los debidos al hierro y a los álcalis. Por ello se han propuesto diferentes modificaciones, como la siguiente (expresión de Richards, citada en SCHUBERT *et al.*, 1979) que pondera los óxidos e incluye al Na₂O:

$$\frac{a}{b} = \frac{\%SiO_2 + 0.88 \cdot \%Al_2O_3}{\%CaO + 1.4 \cdot \%MgO + 0.9 \cdot \%Na_2O + 1.64 \cdot Al_2O_3 \text{ (hasta 8\%)}} \quad (12)$$

En la literatura se pueden encontrar diferentes valores idóneos para este factor que, en general, varían entre 0.8 y 1.3 (SCHUBERT *et al.*, 1979, MESAROS, 1990). Según LAKATOS *et al.*, 1981, para basaltos y diabasas fundidos el Módulo de Acidez está entre 2.6 y 3.0, y para escorias entre 1.2 y 1.4, calculado según la expresión (11). Para disminuirlo se suele añadir calcita o dolomita.

Como se puede observar en la **tabla 17**, los Módulos de Basicidad y Acidez de las muestras B1 y B5 se ajustan a los establecidos para los basaltos, en tanto que B3 y B4 se alejan considerablemente. B2 queda en una posición intermedia, cercana a B1 y B5. Atendiendo al Módulo de Acidez, calculado mediante la expresión de Richards, las muestras B1 y B5 son, *a priori*, las más idóneas para emplear en un proceso de fibrado.

Tabla 17. Módulos de Basicidad y Acidez para las rocas muestreadas.

Muestra	B1	B2	B3	B4	B5
B	0,70	0,46	0,26	0,31	0,64
a/b	3,50	6,03	37,43	11,90	4,00
a/b R*	1,56	2,18	3,48	2,77	1,70

*Calculado mediante la expresión (12).

En la **figura 26** se representa el efecto que tendría la adición de CaCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, a las rocas B1, B2 y B5, en el Módulo de Acidez, empleando la expresión (12). Las líneas punteadas horizontales se corresponden con los límites idóneos para este parámetro (0.8-1.3). Se puede observar como al añadir un 15% de aditivo en la mezcla con B1 o B5 se entra en ese intervalo; B2, sin embargo, con un 20% de aditivo, todavía está ligeramente por encima de la zona óptima para fibrar.

Como consecuencia de ello y de los resultados obtenidos para la viscosidad, hemos elegido las muestras B1 y B5 para realizar las experiencias de fibrado, ya que presentan las mejores perspectivas de éxito en la obtención lana mineral. Igualmente hemos elegido la muestra B2, para incluir una cuya composición no sea tan favorable (B3 y B4 quedan descartadas).

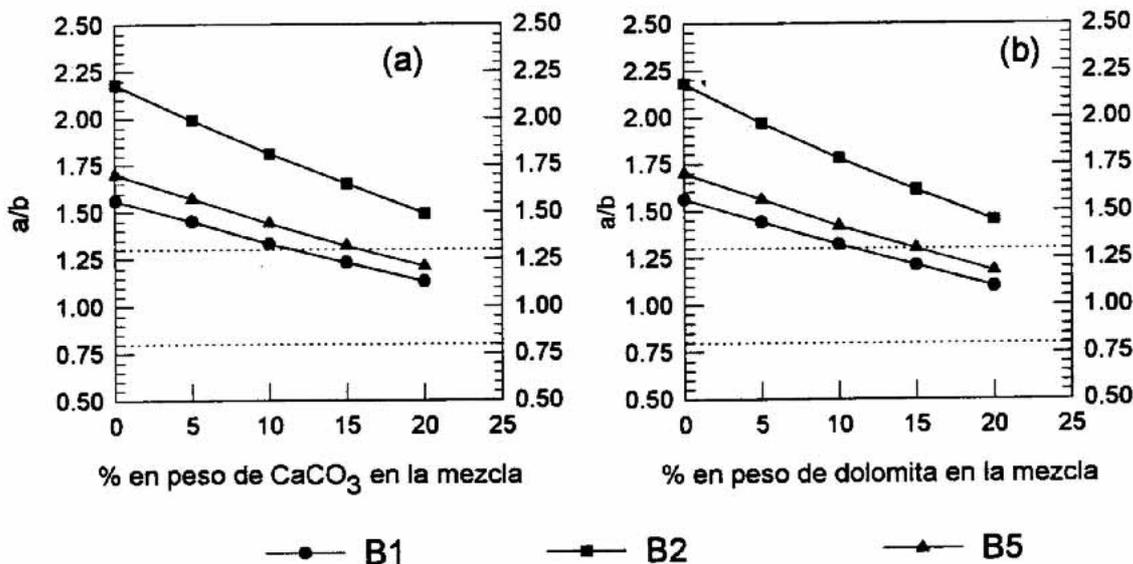


Figura 26. Efecto, en el Módulo de Acidez, de la adición de: (a) CaCO_3 y (b) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ a las rocas B1, B2 y B5, calculado según la expresión de Richards (12).

2. CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS OBTENIDAS.

Una vez montado el dispositivo de fibrado en laboratorio, y ajustado a unas condiciones óptimas, tal como se mencionó en el capítulo de **Materiales y Métodos (apartado 2.1.)**, se procedió a la obtención de fibra a partir de las muestras de roca seleccionadas, ya sea directamente (sin ningún tipo de aditivo) o mezcladas con distintas proporciones de CaCO_3 o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Las muestras B1 y B5 se pueden fibrar directamente, aunque la cantidad de fibra obtenida es escasa y, a primera vista, su diámetro es elevado. Estos aspectos se ven notablemente mejorados usando aditivos; con la adición de un 5% en peso de CaCO_3 o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ se consiguen fibras más finas y en mayor cantidad. A la muestra B2 es necesario añadir un 20% de uno de estos carbonatos para lograr unas fibras aceptables; en caso contrario el fundido no se dispersa en los rodillos para formar las fibras. El aspecto de B2 fundido es más viscoso que B1 y B5 en las mismas condiciones, en concordancia con los datos de la viscosidad calculada a partir de la composición química (**apartado 1.3.**), que son más altos para B2. En cualquier caso, las fibras obtenidas a partir de B2 son sensiblemente diferentes de las obtenidas a partir de B1 y B5: tienen mayor longitud y menor contenido en infibrados.

Tras experimentar con diferentes proporciones de aditivos, para el presente estudio se eligieron las ocho composiciones indicadas en la **tabla 18**.

Tabla 18. Composiciones seleccionadas, y nomenclatura empleada para las fibras.

MUESTRA	COMPOSICIÓN DE PARTIDA*
1	B1 sin aditivo
1C15	B1+15% de CaCO_3
1D15	B1+15% de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
2C20	B2+20% de CaCO_3
2D20	B2+20% de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
5	B5 sin aditivo
5C15	B5+15% de CaCO_3
5D15	B5+15% de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

*Las proporciones están expresadas en % en peso sobre la mezcla.

2.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS FIBRAS.

Se determinó el contenido de Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na y K en las fibras, tal como se expresa en la **tabla 19**. A título comparativo se incluyen los valores teóricos para esas composiciones, calculados a partir de los análisis de las rocas (**tabla 11**) y de la composición de los aditivos, teniendo en cuenta su conversión de carbonatos a óxidos.

Tabla 19 Análisis químico de algunos elementos mayores para las fibras.

Muestra	1	1C15	1D15	2C20	2D20	5	5C15	5D15
SiO ₂	44,49	42,99	43,09	44,79	44,67	43,63	43,58	44,05
Al ₂ O ₃	18,65	18,19	18,69	19,75	19,32	19,30	18,30	18,35
Fe ₂ O ₃ *	12,82	12,07	12,40	8,20	8,58	13,33	12,59	12,84
MgO	6,91	5,99	8,86	3,26	7,72	7,63	5,69	8,44
CaO	9,76	14,97	12,93	16,41	12,47	11,20	15,50	12,51
Na ₂ O	3,92	3,51	3,44	5,60	6,32	3,89	3,67	3,78
K ₂ O	0,99	0,93	0,87	1,50	1,46	1,45	1,28	1,29

Tabla19 (continuación). Valores calculados a partir de los datos del análisis químico (normalizado) de las rocas (**tabla 11**) y de la composición de los aditivos.

Muestra	1	1C15	1D15	2C20	2D20	5	5C15	5D15
SiO ₂	44,15	40,23	40,65	44,61	45,24	44,67	40,70	41,13
Al ₂ O ₃	15,94	14,53	14,68	16,41	16,65	16,88	15,38	15,54
Fe ₂ O ₃ *	12,26	11,17	11,29	7,28	7,38	13,02	11,86	11,99
MgO	5,44	4,96	8,14	2,64	6,97	4,96	4,52	7,70
CaO	11,75	19,58	15,63	19,60	14,18	10,41	18,36	14,39
Na ₂ O	4,96	4,52	4,57	4,66	4,72	4,87	4,44	4,48
K ₂ O	0,87	0,79	0,80	1,56	1,58	1,34	1,22	1,23

*Expresado como hierro total: FeO+Fe₂O₃

En las muestras 1 y 5 se observa mayor contenido en alúmina que en las rocas de partida (B1 y B5), lo cual se puede atribuir a la difusión entre el material fundido y el crisol, que en este caso es de tipo sílico-aluminoso (*VICENTE-MINGARRO, 1992*). Este efecto se mantiene en las muestras con aditivo. Respecto al CaO, salvo para la muestra 5, el contenido medido es menor que el calculado, mientras que para el MgO resulta lo contrario, aunque en menor medida. Las muestras 1 y 5, con y sin aditivos, presentan menor contenido en álcalis que las rocas de partida, por efecto de la volatilización; sin embargo, esta pérdida no se aprecia en las fibras obtenidas a partir de B2, que es la roca con mayor contenido en Na de las tres.

2.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL.

Para determinar la homogeneidad de las fibras, la distribución de diámetros y el contenido de infibrados, se estudiaron las muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB). En la **lámina 2** se puede observar el aspecto que presenta una selección de ellas. En general, la distribución de diámetros es muy amplia, desde algunas micras hasta 50Fm. Esto se debe al propio método de obtención, pues el diámetro de los filamentos que dejan tras de sí las gotas de fundido al estirarse, disminuye de la cabeza a la cola, y hay diferencias de una gota a otra. Las fibras del basalto B1 sin aditivos (**foto A**) son bastante gruesas (hasta 50Fm), y con la adición de CaCO_3 disminuye sensiblemente el diámetro hasta valores en torno a 20Fm (**foto B**). Para las fibras de la serie de B2 los diámetros son muy variables, estando la media en torno a 30Fm (**fotos C y D**). La muestra 5 tiene por sí sola un grosor medio por debajo de 50Fm (**foto E**), en contraste con la 1, y se reduce a casi la mitad al añadir CaCO_3 en un 15% en peso (**foto F**). El $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ tiene un efecto similar al CaCO_3 para las rocas B1 y B5. En resumen, los rangos de diámetros detectados para cada muestra son los siguientes:

muestra	1	1C15	1D15	2C20	2D20	5	5C15	5D15
÷ (Fm)	10-50	5-30	5-30	10-50	10-50	5-40	5-30	5-30

El aspecto geométrico es bastante homogéneo para las fibras obtenidas a partir de B1 y B5 más CaCO_3 o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, en contraste con las muestras 1, 2C20, 2D20 y 5, que presentan más irregularidades. En algunas superficies de fractura se pueden observar burbujas ocluidas (muestra 2C20, **foto G**).

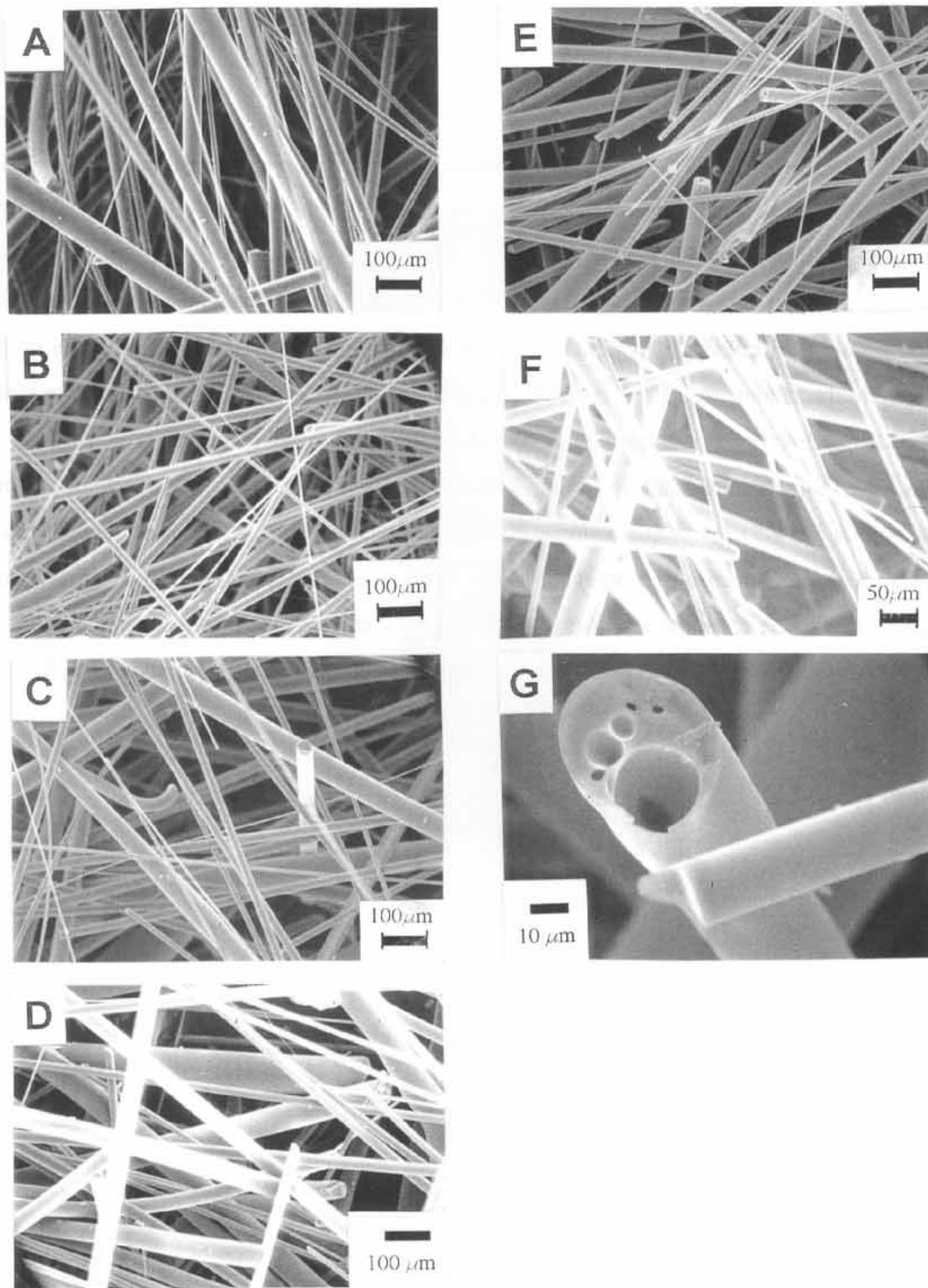


Lámina 2. Micrografías MEB de las fibras originales:
Foto A.-Muestra 1. **Foto B.**-Muestra 1C15.
Foto D.-Muestra 2D20. **Foto E.**-Muestra 5.
Foto G.-Detalle de la muestra 2C20.

Foto C.-Muestra 2C20.
Foto F.-Muestra 5C15.

Las muestras 1 y 5 se analizaron también por microscopía electrónica de transmisión (MET), aplicando la técnica de réplica directa de carbono sobre la superficie de fractura de la fibra. En la **lámina 3** se presentan las imágenes obtenidas. La **fibra 1** es un vidrio muy heterogéneo, con cristalizaciones en el borde de la fibra (**foto A**) de formas romboidales, que se podrían atribuir a cristales de magnetita o de olivino (formados por desvitrificación o que no han llegado a fundir totalmente). En el interior se aprecia una separación de fases importante (**fotos B y C**) además de cristales redondeados, o gérmenes de ellos, agrupados en racimos (**foto D**). Es de destacar la gran disparidad de tamaños (todas las imágenes están tomadas a los mismos aumentos). La **fibra 5** es también un vidrio muy heterogéneo pero que, a diferencia de la anterior, presenta en su interior cristalizaciones tabulares de gran tamaño (**foto G**), atribuibles a olivinos o plagioclasas dada la composición química del material y el hábito de estos cristales. Se aprecia igualmente separación de fases (**fotos E y F**) y gérmenes cristalinos de piroxenos (**foto H**).

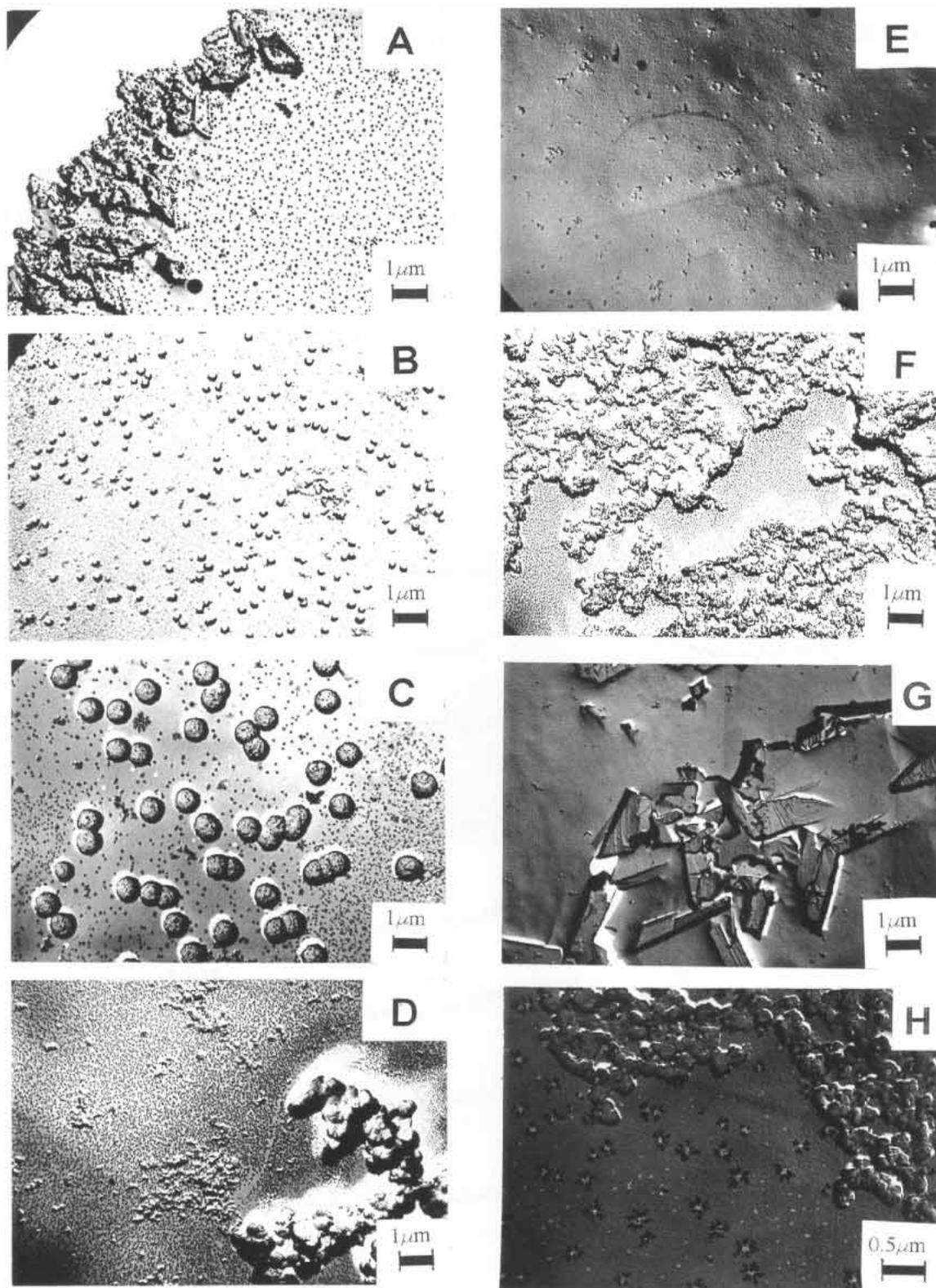


Lámina 3. Micrografías MET de las fibras originales:
Columna izquierda (fotos A, B, C y D): muestra 1.
Columna derecha (fotos E, F, G y H): muestra 5.

2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).

Todas las fibras se comportan como vidrios en difracción de rayos-X. Los difractogramas, tal como se puede apreciar en la **figura 27**, no presentan ninguna reflexión correspondiente a estructuras cristalinas, aunque sí un fondo bastante pronunciado, característico de vidrios con alta tendencia a la desvitrificación, por tener un mayor orden relativo de corto alcance.

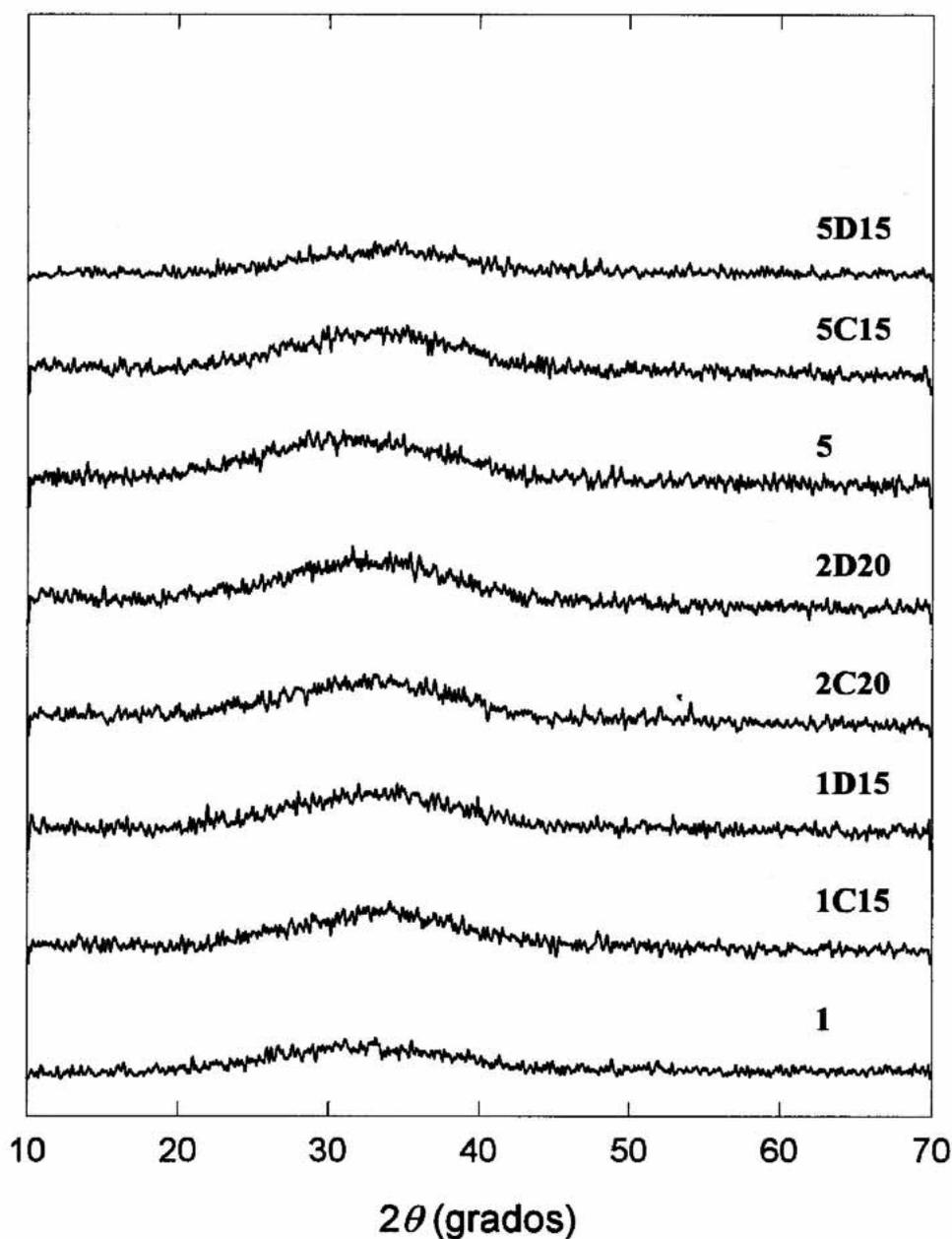


Figura 27. Difractogramas de rayos-X de las fibras experimentales. Rad. $\text{CoK}\alpha$.

2.4. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD).

El análisis térmico diferencial de las fibras en atmósfera oxidante (aire) presenta sólo un efecto exotérmico en el rango de temperaturas analizado: de temperatura ambiente a 1100°C. En las **figuras 28 y 29** se representan las curvas ATD de las fibras en la región entre 700 y 1000°C. En la **tabla 20** se recogen las temperaturas de las transiciones exotérmicas detectadas, que se asocian con la cristalización de fases en el vidrio. Los valores para las muestras de la serie 1 (derivadas del basalto B1) son muy similares a los de la serie 5 (del basalto B5). En ambos casos la temperatura de pico decrece desde 850°C, para las muestras sin aditivos, hasta 840°C, al añadir un 15% de CaCO₃, y hasta 830°C, si se añade CaMg(CO₃)₂ en la misma proporción. Así pues, cabe esperar que las fibras que contienen estos aditivos desvitrifiquen a menor temperatura que las que carecen ellos. Para B2 la adición de CaMg(CO₃)₂ surte el efecto contrario al elevar ligeramente la temperatura de pico, si bien 2C20 tiene muy poca tendencia a desvitrificar. El CaMg(CO₃)₂, en todos los casos, provoca efectos exotérmicos más intensos, lo que hace pensar que este compuesto favorece la cristalización. Esto está en consonancia con lo mencionado en el **apartado 4.2.3. de la Introducción**, en el que se indicaba que un contenido en MgO mayor del 5% en peso provoca la cristalización de dióxido (*FERNÁNDEZ NAVARRO, 1989*).

Durante la desvitrificación de las fibras se forman microgrietas entre los cristales y la fase vítrea residual; estas microfisuras provocan un aumento de la fragilidad y, en caso extremo, la pérdida total de la resistencia mecánica (*WOJNAROVITS, 1988*). Teniendo en cuenta este efecto, y a partir de los resultados de ATD, podríamos decir que la temperatura máxima de trabajo para estas fibras está en torno a los 800°C.

Tabla 20. Temperaturas de los efectos exotérmicos observados por ATD.

Muestra	Temperatura del pico (°C)
1	846
1C15	841
1D15	829
2C20	848
2D20	852
5	848
5C15	840
5D15	831

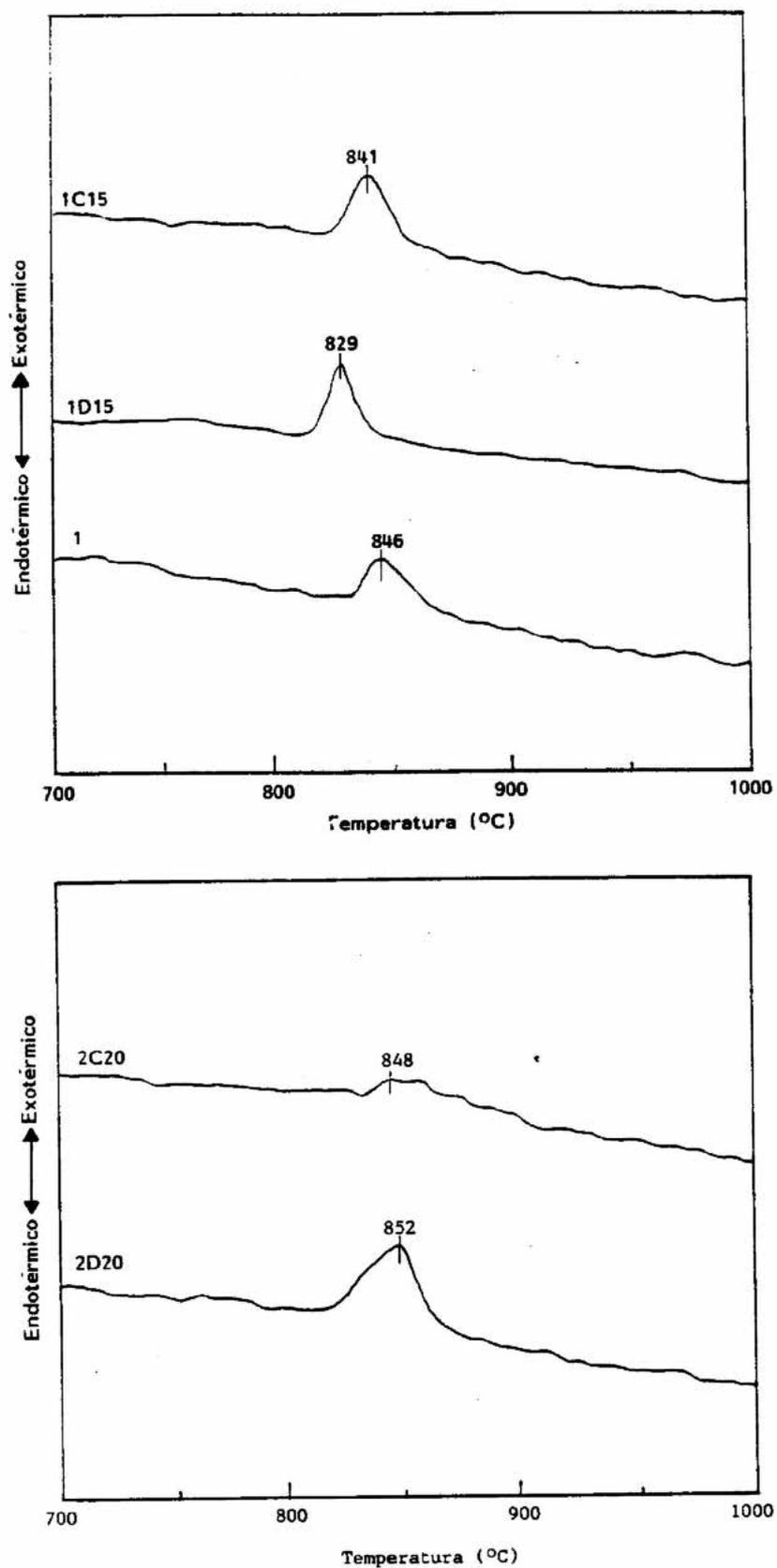


Figura 28. Diagramas ATD de las fibras 1, 1C15, 1D15, 2C20 y 2D20.

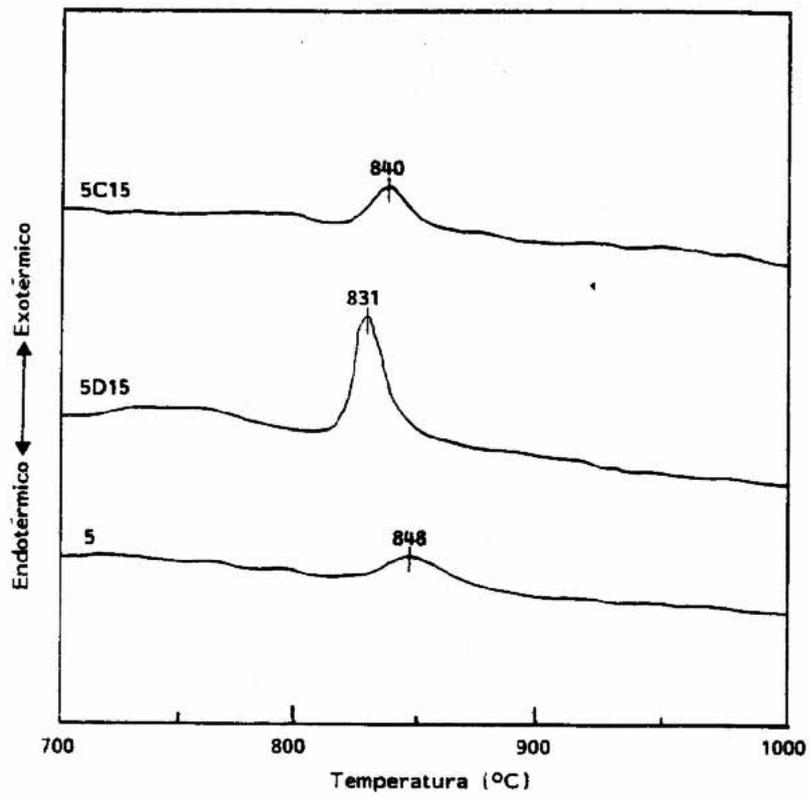


Figura 29. Diagramas ATD de las fibras 5, 5C15 y 5D15.

2.5. PROPIEDADES MECÁNICAS.

En la **tabla 21** se presentan los valores de la resistencia a la tracción y del módulo de Young de las fibras. Son la media de, al menos, cinco determinaciones para cada muestra, y se deben tomar más por el orden de magnitud que por el valor en sí, pues este último depende funcionalmente del diámetro de las fibras, muy variable en nuestro caso (incluso en un mismo filamento). Se observa una gran diferencia entre las muestras, desde valores muy bajos, para la serie de B2, hasta notablemente altos, para 5 y 5C15. La adición de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ parece tener un efecto negativo en la resistencia mecánica, pues los valores de 5D15 son dos órdenes de magnitud menores respecto de los de 5 y 5C15, y la resistencia de 2D20 es ligeramente menor que la de 2C20. Exceptuando las muestras que contienen $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ y las de la serie de B2, el resto tiene una resistencia a la tracción y un módulo de Young comparables a los de otras fibras (**tabla 2**), y en casos como 5 y 5C15, son incluso superiores.

Tabla 21. Propiedades mecánicas de las fibras.

Muestra	Resistencia a la tracción (MN/m ²)	Módulo de Young (GN/m ²)
1	2603	689
1C15	15032	4901
2C20	157	11
2D20	92	51
5	25327	2733
5C15	20510	5538
5D15	205	51

3. COMPARACIÓN CON ALGUNAS FIBRAS COMERCIALES.

Con el objeto de comparar las fibras obtenidas con las existentes en el mercado, se tomaron cuatro muestras de lana de roca comercial, según se indica en la **tabla 22**, y se analizaron diversos aspectos: composición química, micromorfología y comportamiento térmico.

Tabla 22. Muestras de lana mineral comercial.

Nombre	País de fabricación	Tipo de uso
Rockwool	Alemania	Aislante
Eurocoustic	Francia	Aislante
Izolacja	Polonia	Aislante
Cultilene	Dinamarca	Suelo artificial

El contenido de elementos mayores (**tabla 23**) guarda un gran paralelismo para las muestras *Rockwool* y *Eurocoustic*, lo que denota un origen similar. *Izolacja* destaca por su mayor contenido en hierro y magnesio, y menor en calcio. *Cultilene* es netamente diferente, con muy poco hierro y casi un 30% de CaO; parece claro que su uso como suelo artificial condiciona la composición. En general, los datos del microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX), mostrados en la **tabla 24**, están en buen acuerdo con los del análisis químico, aunque para las muestras *Cultilene* y, sobre todo, *Izolacja*, las diferencias son apreciables: destaca el alto contenido en hierro y calcio detectado para esta última muestra.

Tabla 23. Análisis Químico de las fibras comerciales (% en peso).

Muestra	ROCK-WOOL	EURO-COUSTIC	IZO-LACJA	CULTI-LENE
SiO ₂	53,92	52,92	49,63	54,83
Al ₂ O ₃	14,94	15,47	10,94	11,14
Fe ₂ O ₃ *	5,15	4,96	12,98	1,01
CaO	19,37	21,18	12,46	29,42
MgO	3,28	2,98	10,53	2,73
Na ₂ O	2,51	1,82	3,15	0,15
K ₂ O	0,84	0,67	0,40	0,70

*Expresado como hierro total: FeO+Fe₂O₃

Tabla 24. Microanálisis EDX de las fibras comerciales (% en peso).

Muestra	ROCK-WOOL	EURO-COUSTIC	IZO-LACJA	CULTI-LENE
SiO ₂	55,75	48,23	40,55	48,19
Al ₂ O ₃	14,32	16,58	12,49	10,55
Fe ₂ O ₃ *	4,65	4,29	19,11	1,13
CaO	21,68	27,39	17,23	33,52
MgO	3,55	3,49	7,74	3,49
Na ₂ O	-	-	1,89	2,32
K ₂ O	-	-	0,98	0,35

*Expresado como hierro total: FeO+Fe₂O₃

La micromorfología de las fibras (**lámina 4**) indica una distribución de tamaños similar para todas: entre 5 y 20Fm para *Rockwool* y *Eurocoustic*, 5-25Fm para *Cultilene* y 5-50 Fm para *Izolacja*. El aspecto geométrico es muy uniforme en todas; *Izolacja* es la única que presenta defectos estructurales (**foto C**), posiblemente debidos a su composición.

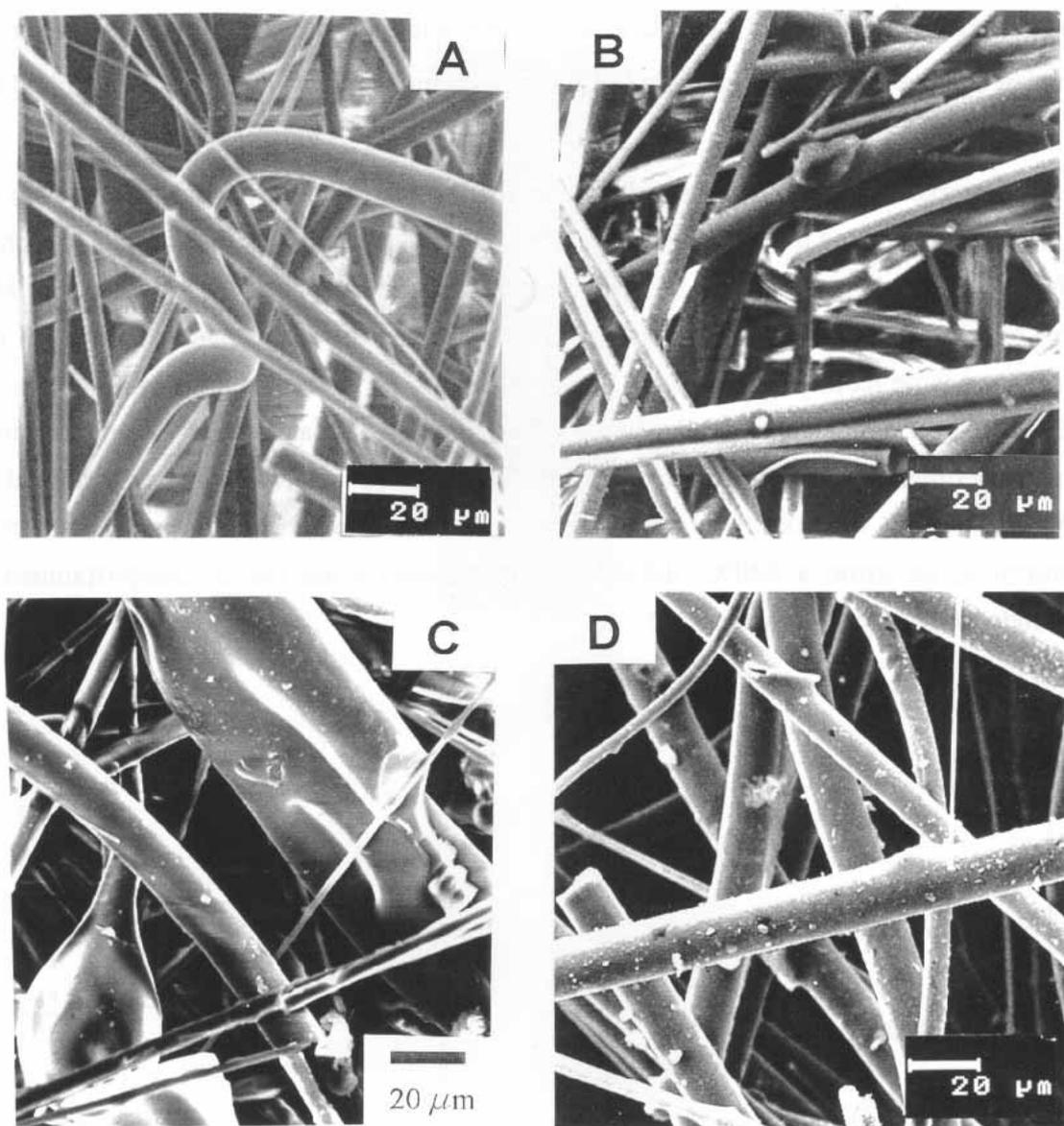


Lámina 4. Micrografías MEB de las muestras de lana mineral comercial.
Foto A: *Rockwool*; Foto B: *Eurocoustic*; Foto C: *Izolacja*; Foto D: *Cultilene*.

Todas las muestras son amorfas en DRX, no presentando reflexiones correspondientes a fases cristalinas (**figura 30**).

El comportamiento térmico, en atmósfera oxidante (aire), muestra efectos exotérmicos muy leves a 500°C para *Rockwool* y *Eurocoustic*, y más intensos para *Izolacja* (curvas ATD **figura 31**). Ésta presenta además otro pico exotérmico a 835°C. El pico en torno a 500°C se debe a la descomposición térmica de la resina polimérica usada en la manufactura de estos materiales, mientras que el de *Izolacja* a 835°C está asociado a una cristalización, que resulta ser augita, según se deduce de los resultados de DRX para esta muestra tratada a 800°C durante 4 horas.

Comparando estos resultados con los obtenidos previamente para las fibras experimentales, vemos que el aspecto estructural de las muestras 1 y 5 se asemeja mucho al de *Izolacja*, en tanto que el resto se aproxima a lo observado para las muestras *Rockwool* y *Eurocoustic*. La composición de las fibras obtenidas a partir de los basaltos B1 y B5 es muy semejante a la de *Izolacja*, destacando el alto contenido en hierro, un poco más bajo en la serie de B2, sin llegar a los niveles de *Rockwool* y *Eurocoustic*. No parece que la composición de las fibras experimentales sea adecuada para emplearlas como sustrato de suelo artificial, si las comparamos con *Cultilene*. En el análisis térmico, las fibras experimentales presentan un efecto exotérmico, en torno a 840°C, debido a la cristalización del vidrio, comportamiento sólo detectado en la muestra *Izolacja*.

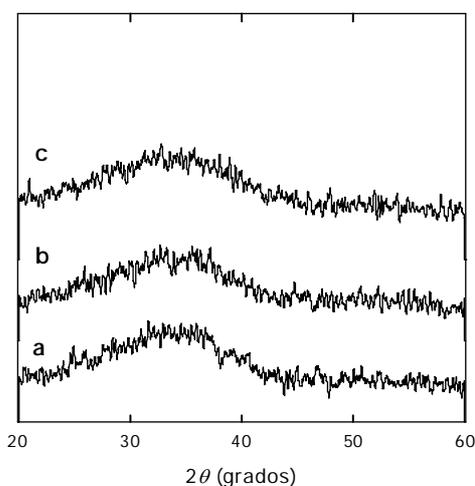


Figura 30. Difractogramas de rayos-X para las fibras: (a) Rockwool, (b) Eurocoustic y (c) Izolacja. Rad. CoKa.

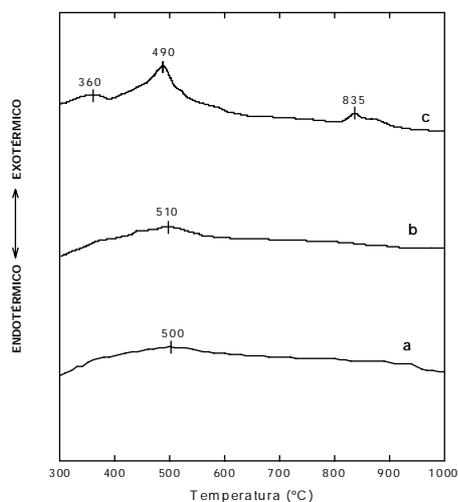


Figura 31. Curvas ATD para: (a) Rockwool, (b) Eurocoustic y (c) Izolacja.

4. ENSAYOS DE TRATAMIENTO TÉRMICO.

La aplicación más frecuente de los productos de lana mineral es el aislamiento térmico, tanto del ambiente externo (en edificaciones) como de los focos de calor y frío (en hornos, aire acondicionado, conducciones, etc.). El rango de temperaturas para el uso de estas fibras viene determinado por su estabilidad mecánica y estructural, así como por la del aglomerante orgánico empleado en la fabricación de los paneles de fibra. En el caso de las fibras comerciales, atendiendo a los resultados de ATD, la estabilidad térmica alcanza los 500°C, en aire. En la presente investigación nos centraremos en la influencia intrínseca de las fibras, las cuales carecen de aglomerante.

La información bibliográfica acerca del comportamiento térmico de lanas minerales indica que su límite de aplicabilidad está impuesto por la estabilidad mecánica, que depende igualmente de los cambios estructurales en las fibras. Así *WOJNAROVITS, 1988*, indica que, durante el calentamiento, la resistencia mecánica de las fibras experimenta un ligero aumento entre 100 y 200°C, seguido de una disminución a temperaturas mayores, lo que puede provocar su destrucción. El aumento inicial se atribuye a la eliminación de las tensiones internas de las fibras; la disminución se debe a cambios en su estructura como el reblandecimiento y la cristalización. En ambos casos se forman microgrietas entre la matriz vítrea y las zonas licuadas o los cristales, que provocan la rotura de la fibra. El comienzo de la cristalización está principalmente determinado por la oxidación del hierro, que inicia la formación de gérmenes de magnetita e ilmenita, sobre los que posteriormente cristalizará piroxeno (*MAKHOVA, 1968*). La oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} en aire, empieza entre 500 y 600°C, y finaliza en torno a 1000°C.

En el presente estudio hemos centrado nuestra investigación en las consecuencias estructurales que provoca el tratamiento térmico de las fibras en la cristalización. En principio hay dos factores que considerar: la temperatura y el tiempo del tratamiento. Con objeto de determinar el tiempo de tratamiento necesario para una formación efectiva de cristales, se escogió la fibra obtenida a partir del basalto B1 con un 15% en peso de $CaCO_3$ (1C15), y se trató a 700°C durante 0.5, 1, 2 y 4 horas.

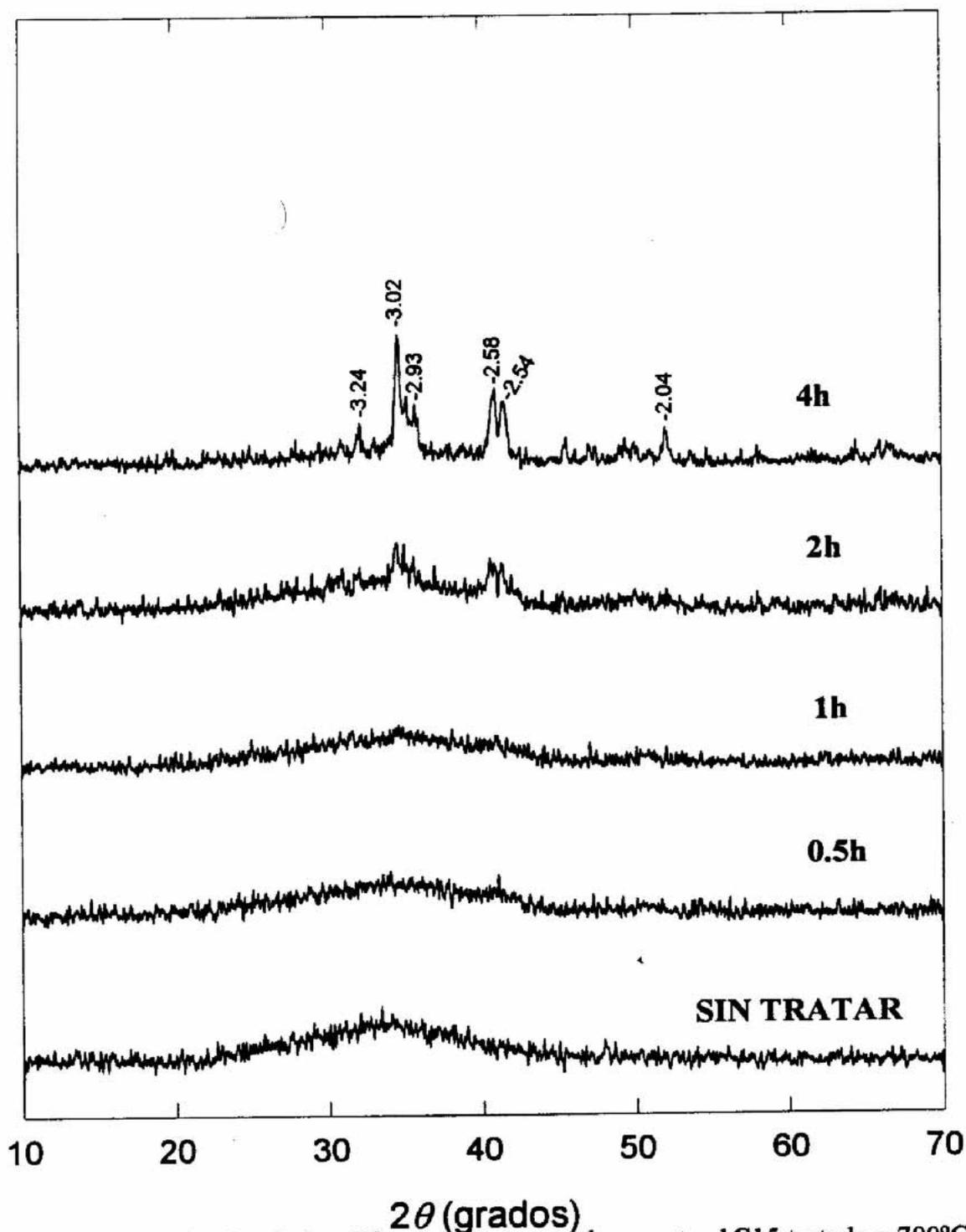


Figura 32. Evolución de los difractogramas para la muestra 1C15 tratada a 700°C, en función del tiempo. Rad. CoK α (se incluyen los espaciados en Å).

En la evolución de los difractogramas de rayos-X (**figura 32**) se observa como, tras 4 horas de tratamiento, las reflexiones están bien definidas. Fijado así el tiempo, se procedió a tratar las ocho muestras de fibras experimentales a 500, 600, 700 y 800°C durante 4 horas.

Un primer examen visual de las muestras tras el tratamiento nos proporciona información referente al color y al aspecto. En la **tabla 25** se resumen las propiedades observadas. Las muestras derivadas de los basaltos B1 y B5 no presentan cambios aparentes al ser tratadas a 500°C, pero a medida que se eleva la temperatura pierden la tonalidad verde oscuro inicial para pasar a tener colores rojizos, especialmente patentes a 700°C. Tras tratar a 800°C las muestras con CaCO₃ (1C15 y 5C15), pierden el tono rojizo, mientras el resto lo mantiene, si bien con menor intensidad. En lo referente a su solidez, a partir de 700°C se vuelven quebradizas, efecto que se acentúa a 800°C. Las muestras de la serie B2 cambian de tonalidad desde los 500°C, adquiriendo un aspecto amarillento en lugar del verde oscuro inicial. Tras tratarlas a 600°C, las fibras van tomando tonos rojizos para pasar a un rojo intenso a 700°C, que se convierte en ocre a 800°C. A esta temperatura quedan totalmente deshechas, y a 700°C son muy quebradizas.

Tabla 25. Resultado del examen visual respecto al color y al aspecto de las fibras experimentales tratadas durante 4 horas a diferentes temperaturas.

Muestra	500°C	600°C	700°C	800°C
1	sin cambios	ligeramente rojizas	quebradizas y de color rojo intenso	muy quebradizas, rojo muy intenso
1C15	"	"	"	muy quebradizas, tono ocre
1D15	"	"	"	muy quebradizas, rojizas
2C20	amarillentas	rojizas	muy quebradizas, color rojo intenso	deshechas, tono ocre
2D20	"	"	muy quebradizas, color rojo intenso	deshechas, tono ocre
5	sin cambios	ligeramente rojizas	color rojo intenso	quebradizas, rojizas
5C15	"	"	quebradizas, rojo intenso	muy quebradizas, color ocre
5D15	"	"	quebradizas, rojo intenso	muy quebradizas, rojizas

4.1. ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La evolución de los difractogramas de rayos-X en función de la temperatura para cada una de las ocho muestras se representa en las **figuras 33 a 40**. Se puede observar como las muestras van perdiendo el carácter vítreo a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. Las primeras reflexiones aparecen en los tratamientos a 700°C, salvo para las muestras 1 y 2C20 que lo hacen a 800°C, temperatura a la cual las reflexiones están perfectamente definidas para todas las fibras. Los espaciados de las reflexiones no difieren sustancialmente de una muestra a otra y se corresponden con la **augita**. El uso de aditivos favorece la aparición de este piroxeno, como demuestran los difractogramas de las muestras que contienen CaCO_3 o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, cuyas reflexiones son más intensas que para las muestras 1 y 5, obtenidas a partir de la roca original sin ningún tipo de adición. Este efecto se hace patente en el caso del CaCO_3 , donde ya a 700°C aparecen reflexiones bien definidas, que a 800°C son más intensas.

Atendiendo únicamente a estos resultados de DRX, la temperatura máxima de uso de nuestras fibras experimentales está en torno a 600°C. Para las muestras 1, 2C20 y 5 es algo superior, y para 1C15 y 5C15 inferior.

A partir de los datos obtenidos por ATD (**apartado 2.4.**), las transiciones asociadas a cristalizaciones se situaban por encima de los 800°C. El estudio por DRX refleja que la mayoría de las muestras tratadas a 700°C durante 4 horas presentan fases cristalinas. Esta diferencia entre ambas técnicas es consecuencia de la diferente naturaleza de la muestra ensayada en uno y otro caso: material pulverizado en ATD y fibra directamente en los tratamientos térmicos (que posteriormente se pulveriza para su análisis por DRX). Además hay que tener en cuenta el factor tiempo, pues en los tratamientos la muestra permanece por un periodo más o menos prolongado (4 horas en nuestro caso) a la temperatura en cuestión mientras que en ATD el calentamiento es progresivo.

MAKHOVA, 1968, recoge, en un trabajo sobre cristalización de fibras de basalto, la formación de augita tras tratar las muestras a 800°C durante 3h. *WOJNAROVITS, 1988*, también detecta el mismo piroxeno en fibras de basalto tratadas térmicamente durante 3 horas a 750-800°C. *RZECHULA y GRYLICKI, 1980*, indican igualmente que las fibras de basalto comienzan a cristalizar a 700-800°C, aunque sin especificar las fases.

Sin embargo, la cristalización es el efecto final en el proceso de destrucción de las fibras sometidas a tratamiento térmico. En los trabajos citados en el párrafo anterior se menciona que, sin ser detectada por DRX, a temperaturas menores de 600°C comienza la cristalización; *WOJNAROVITS, 1988*, en concreto, cita que a 400°C se pueden detectar pequeños cristales por difracción de electrones. A este respecto cabe recordar que las fibras 1 y 5 sin tratar presentan inclusiones cristalinas (**lámina 3**), junto a una alta separación de fases en el vidrio. Las imperfecciones de la fibra, como partes sin fibrar o burbujas (**lámina 2, foto G**), también influyen en la resistencia mecánica, cuyo origen está en las diferencias entre el coeficiente de dilatación térmica de la fase vítrea y esas imperfecciones, que generan tensiones y debilitan la fibra.

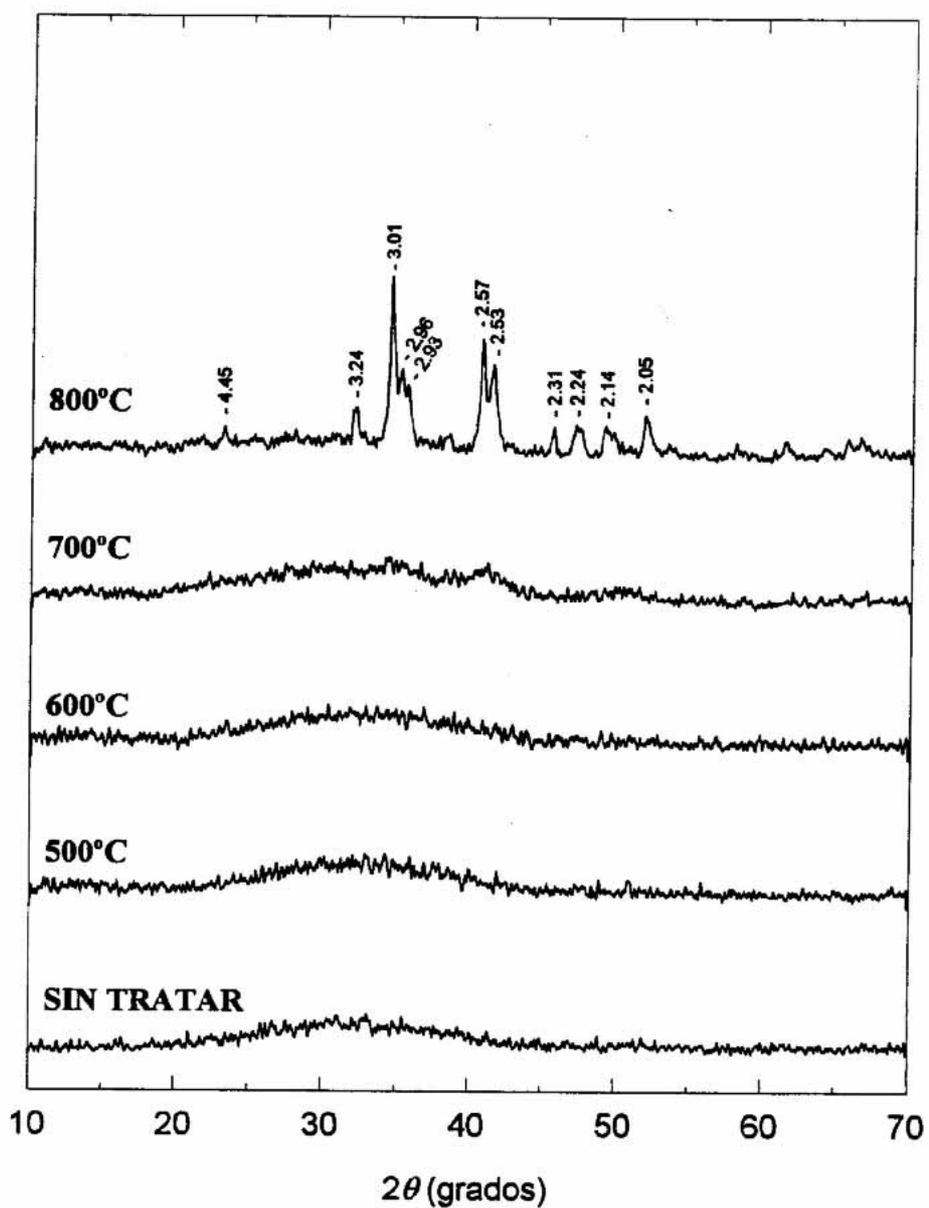


Figura 33. Evolución de los difractogramas de rayos-X para la muestra 1 tratada 4h a diferentes temperaturas. Rad. $\text{CoK}\alpha$, espaciados en Å.

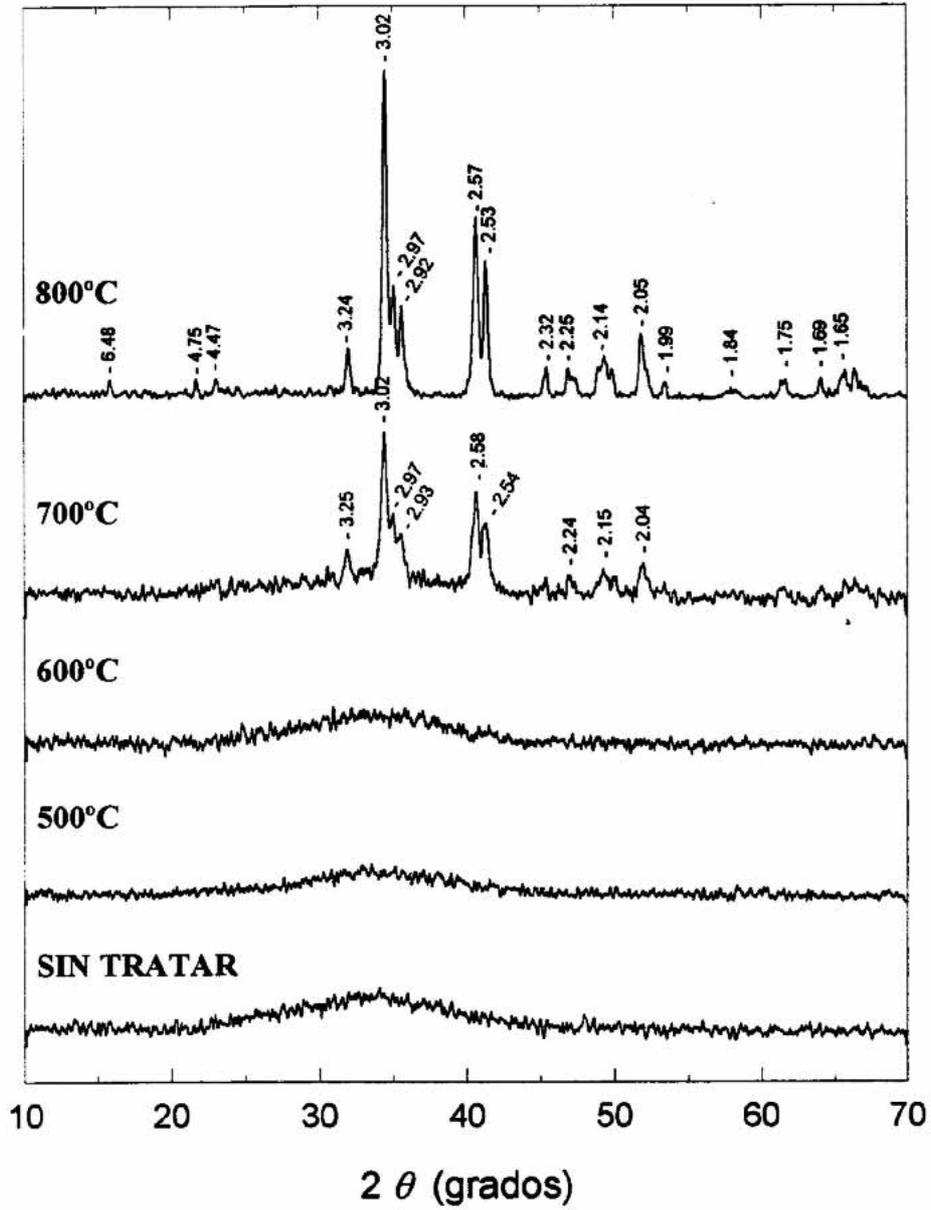


Figura 34. Evolución de los difractogramas de rayos-X para la muestra 1C15 tratada 4h a diferentes temperaturas. Rad. $\text{CoK}\alpha$., espaciados en Å.

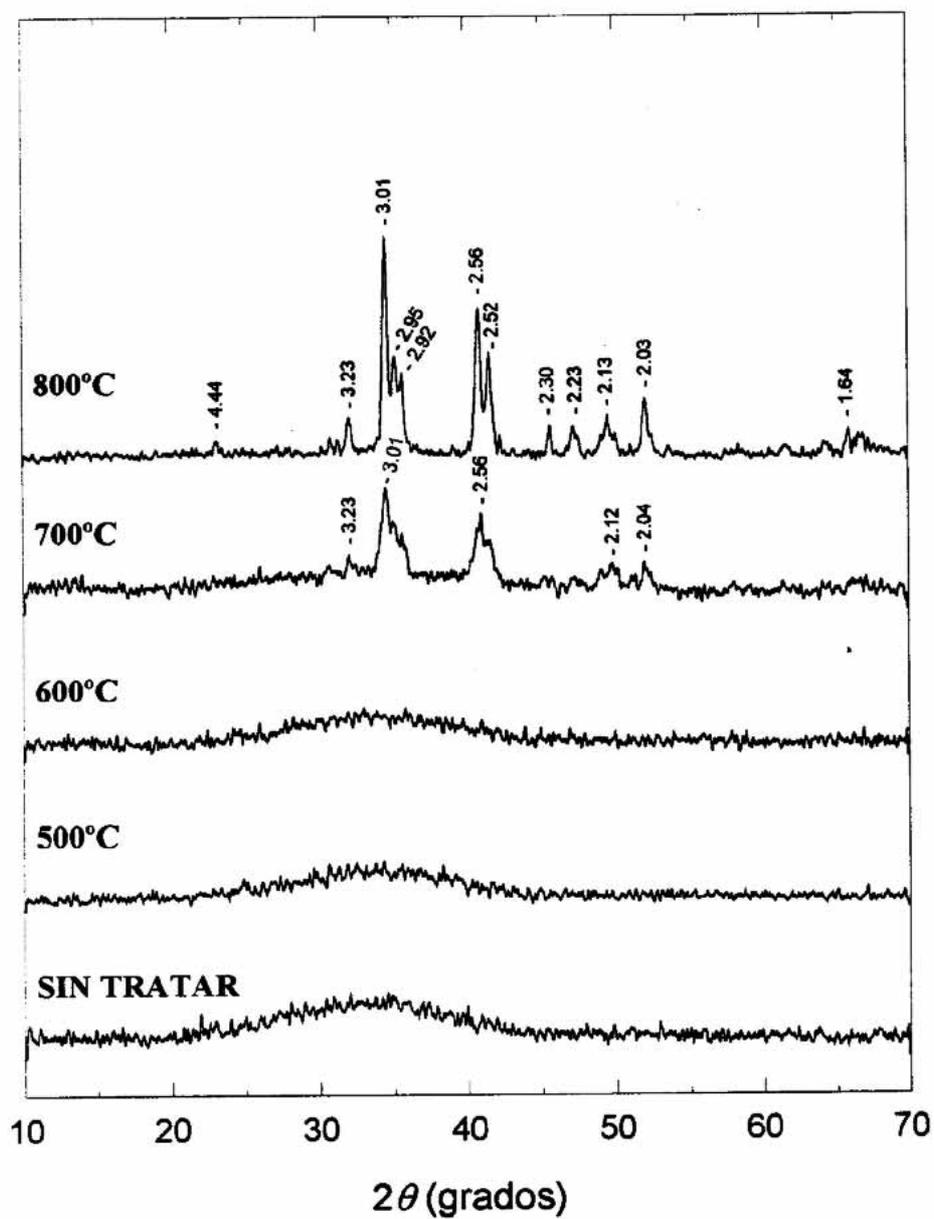


Figura 35. Evolución de los difractogramas de rayos-X para la muestra 1D15 tratada 4h a diferentes temperaturas. Rad. $\text{CoK}\alpha$, espaciados en Å.

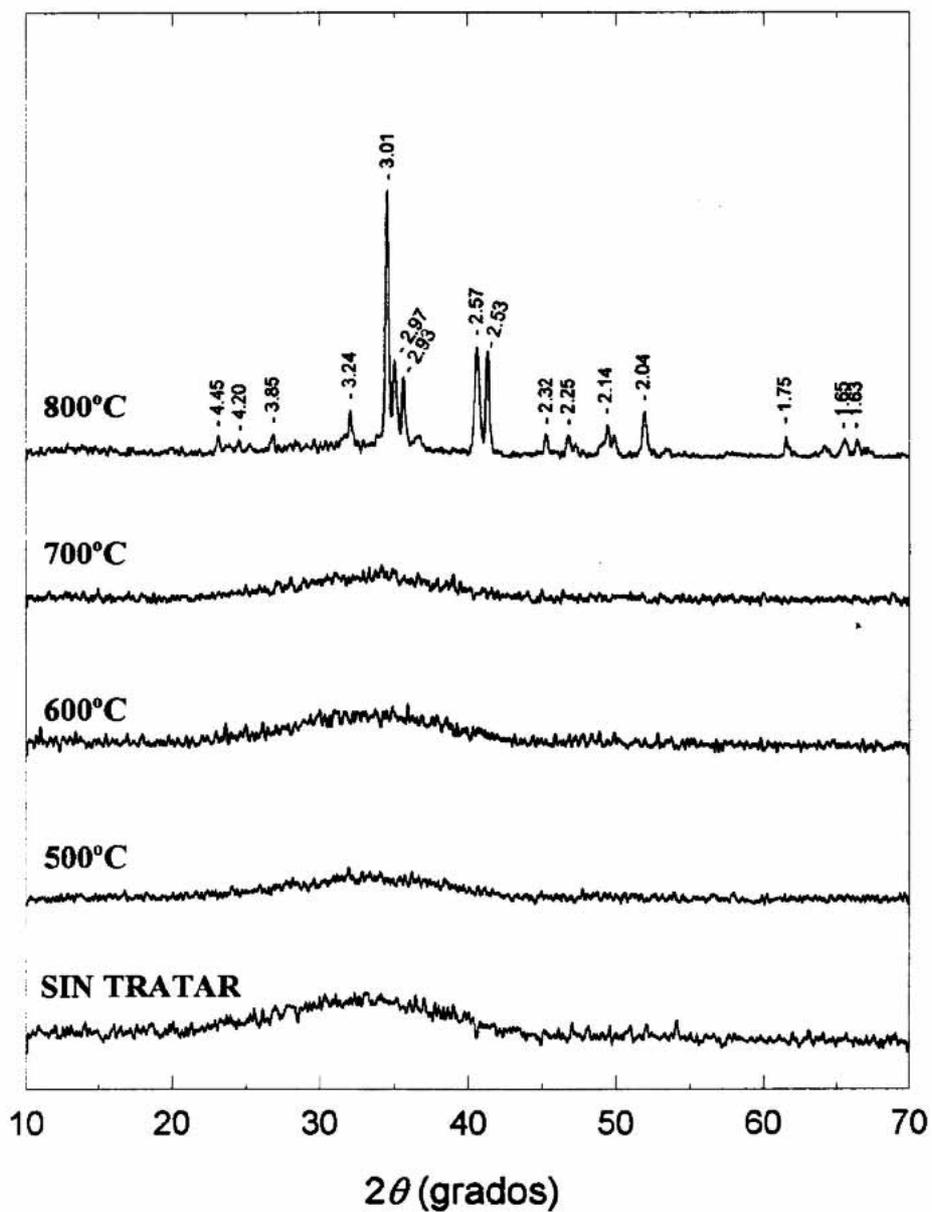


Figura 36. Evolución de los difractogramas de rayos-X para la muestra 2C20 tratada 4h a diferentes temperaturas. Rad. $\text{CoK}\alpha$. Espaciados en Å.

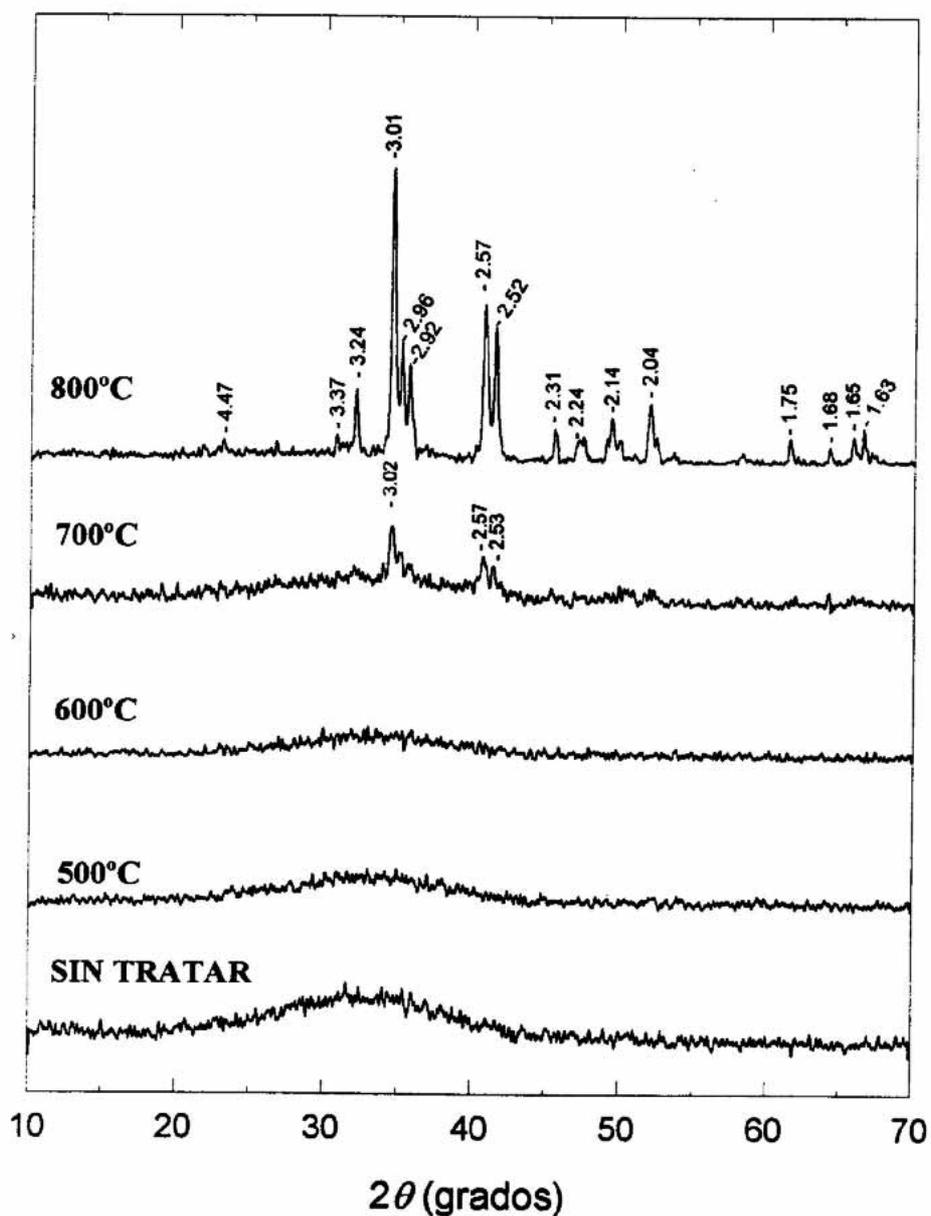


Figura 37. Evolución de los difractogramas de rayos-X para la muestra 2D20 tratada 4h a diferentes temperaturas. Rad. $\text{CoK}\alpha$. Espaciados en Å.

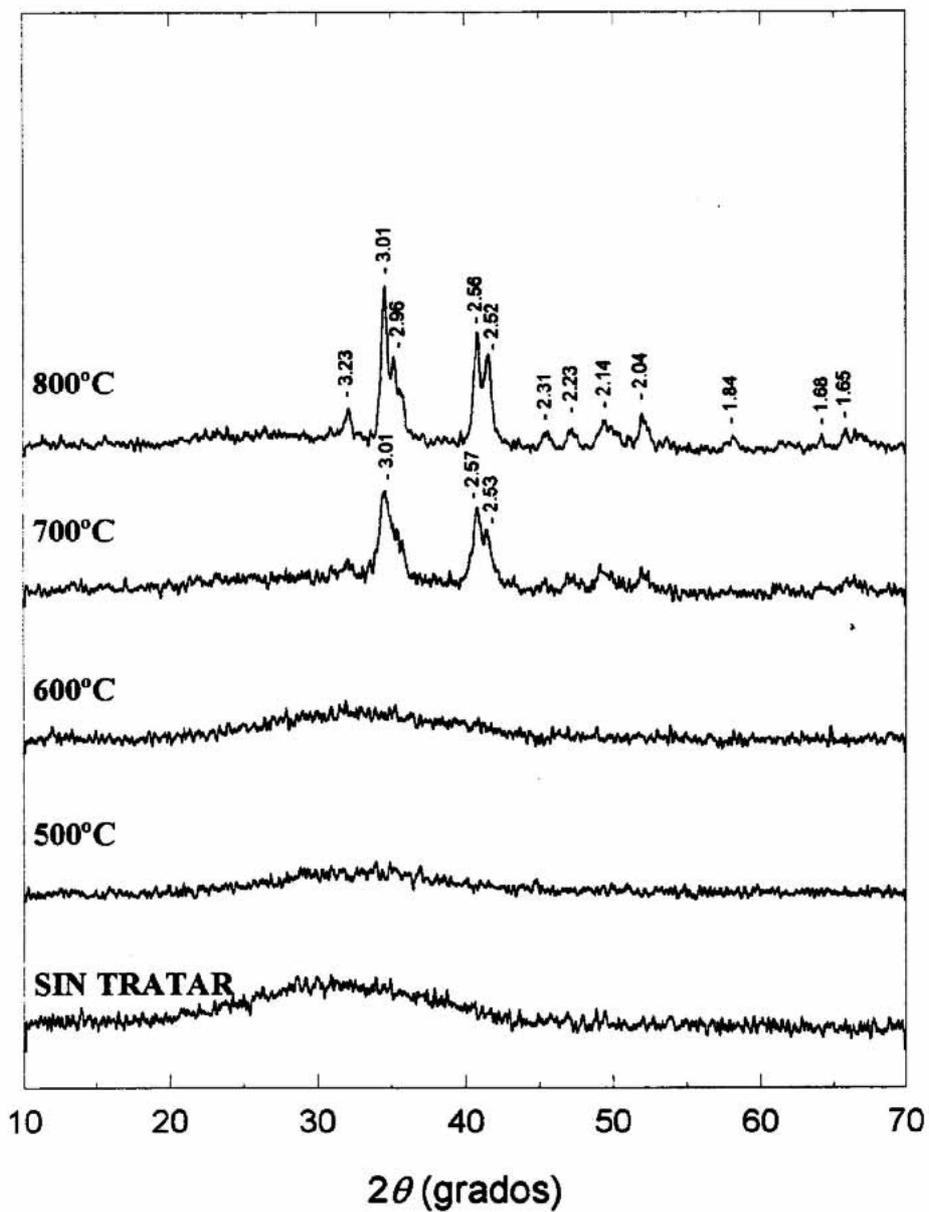


Figura 38. Evolución de los difractogramas de rayos-X para la muestra 5 tratada 4h a diferentes temperaturas. Rad. $\text{CoK}\alpha$. Espaciados en Å.

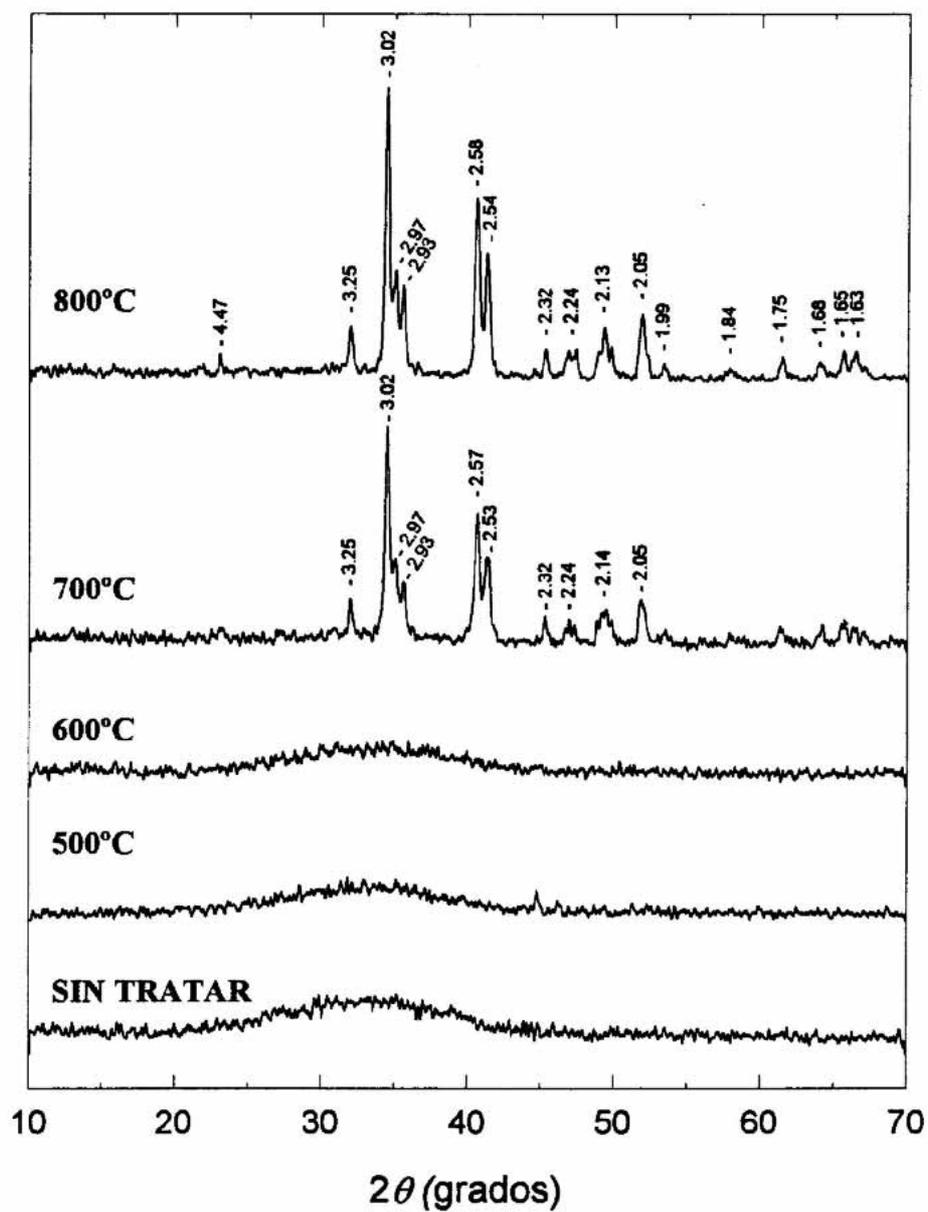


Figura 39. Evolución de los difractogramas de rayos-X para la muestra 5C15 tratada 4h a diferentes temperaturas. Rad. $\text{CoK}\alpha$. Espaciados en Å.

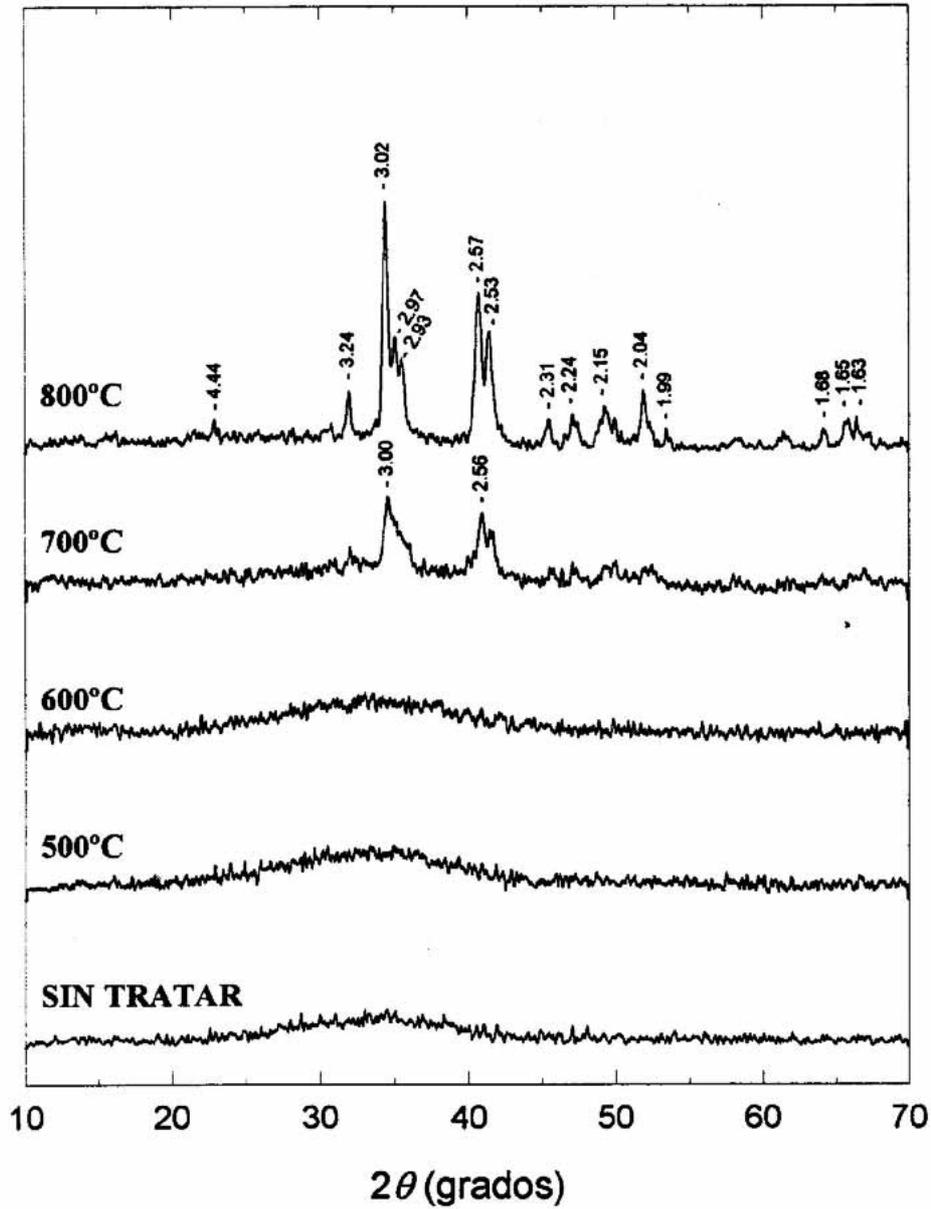


Figura 40. Evolución de los difractogramas de rayos-X para la muestra 5D15 tratada 4h a diferentes temperaturas. Rad. $\text{CoK}\alpha$. Espaciados en Å.

4.2. ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

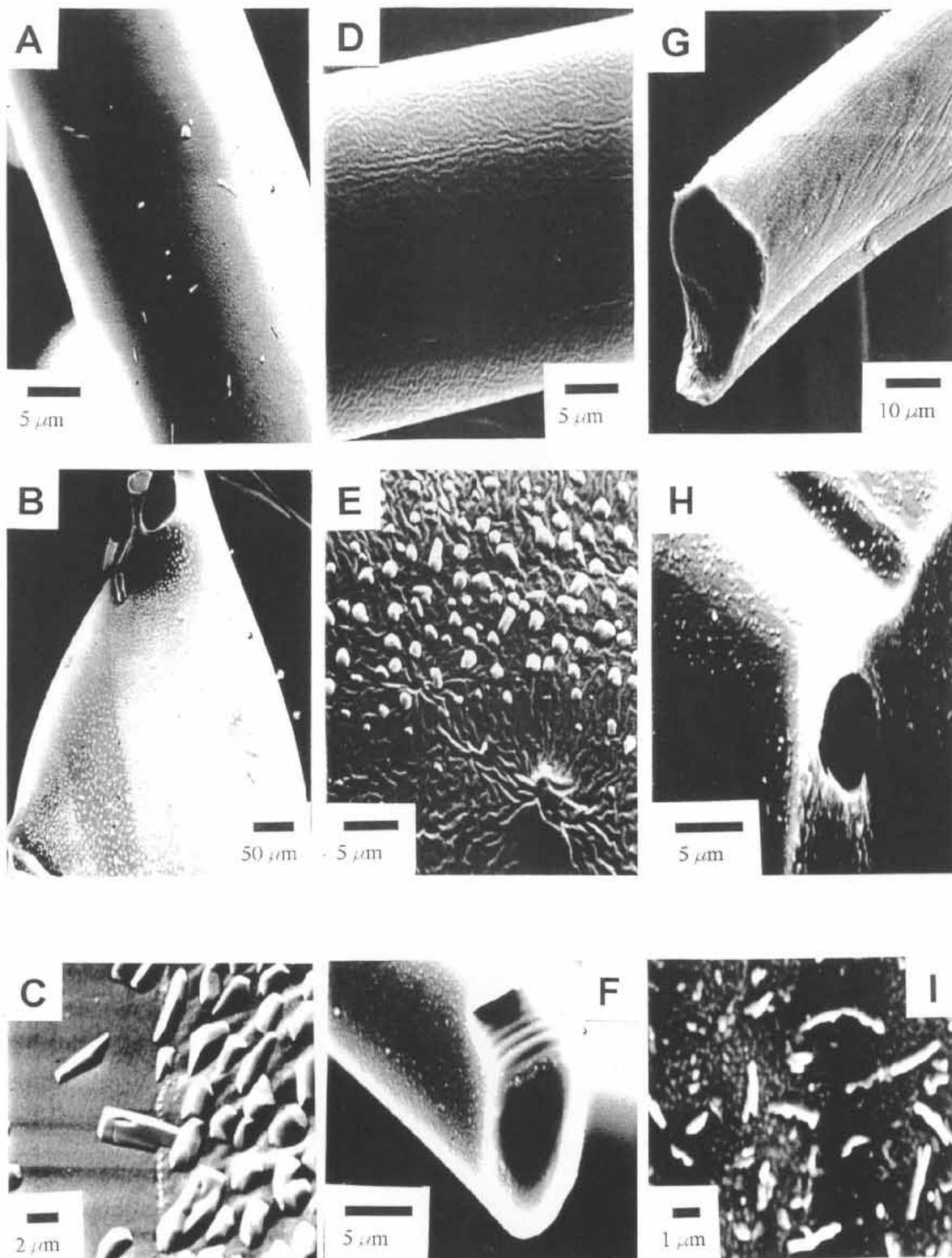
En la **lámina 5** se presentan las imágenes obtenidas por MEB para una selección de fibras tratadas térmicamente. En la **muestra 5**, obtenida del basalto B5 sin aditivos, tratada a 800°C durante 4h, se aprecia la presencia de cristales con tamaño de algunas micras, dispersos en la superficie aparentemente lisa (**foto A**). En los infibrados de esta muestra (**foto B**) la concentración de cristales es mucho mayor, así como su tamaño; estos cristales se agrupan en *vetas*, tal como se aprecia con mayor detalle en la **micrografía C**. La diferencia entre las *vetas* es clara, aunque hay cristales que las comparten. Teniendo en cuenta los resultados de DRX (apartado anterior), la identificación de estos cristales se corresponde con la augita.

La **fibra 5C**, obtenida a partir de la misma roca (B5) pero con la adición de un 15% en peso de CaCO_3 , presenta una morfología superficial diferente de la anterior, tras el mismo tratamiento térmico (800°C/4h): aspecto rugoso con numerosos canales interconectados y sin cristales (**foto D**). Éstos aparecen de nuevo en los infibrados, de forma numerosa y agrupados igualmente en zonas o *vetas* (**foto E**); se distingue claramente la red de canales que le proporciona el aspecto rugoso. La **micrografía F** corresponde a esta misma fibra tratada a 600°C el mismo tiempo; no presenta los canales de la muestra anterior, pero sí microcristales en superficie y en el contorno de la sección de fractura.

La **fibra 2D** (roca B2 más 20% en peso de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), en contraste con la 5C, no presenta canales en superficie tras tratarla a 800°C, aunque sí un aspecto rugoso (**foto G**). La visión a más aumentos de un vértice entre la superficie y una cara de fractura (**foto H**) permite detectar la presencia masiva de microcristales, tanto en la superficie como en el interior de la fibra, señal de una cristalización total en volumen. Como en las anteriores, los infibrados contienen cristales de mayor dimensión que las fibras, en este caso de hábito tabular (**foto I**), sensiblemente diferentes a los de las muestras de la serie 5; sin embargo, por DRX no se observa una diferencia sustancial entre la fase cristalizada en uno y otro caso (**figuras 37-39**), que corresponde con la augita.

La observación por MEB nos permite comprobar que la cristalización se produce en mayor medida en los infibrados, aunque también aparece en las fibras, como en el caso de la muestra 2D tratada a 800°C (**foto H**). Por consiguiente, es de suponer que las fases cristalinas detectadas por DRX se deben mayoritariamente a la desvitrificación de estas partes sin fibrar, si bien 2D presenta numerosos cristales en las fibras (**foto H**). Respecto de las fibras, en el rango de aumentos al que se ha trabajado (hasta 5000), no se observan fisuras en la superficie, aunque sí canales en el caso de las muestras 5C y 2D, lo que les confieren un aspecto rugoso. La fragilidad, observada a simple vista para estas fibras, no parece ser consecuencia exclusiva de la cristalización, con la excepción de la muestra 2D que presenta una cristalización extendida tras tratarla a 800°C y una fragilidad extrema. Hay que tener en cuenta otros factores como la oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} , la licuefacción, o las imperfecciones de la fibra (burbujas, cristales sin fundir), tal como señalan *WOJNAROVITS, 1988*, *WOJNAROVITS y BARNÁ, 1983*, y *RZECHULA y GRYLICKI, 1980*.

Lámina 5. Micrografías MEB de las fibras tras los ensayos de tratamiento térmico (todos durante 4h).



Fibra 5 tratada a 800°C: Foto A.-Superficie; Foto B.-Infibrado; Foto C.-Detalle sobre la anterior.

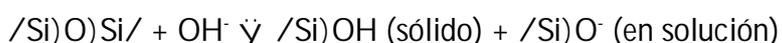
Fibra 5C15 tratada a 800°C: Foto D.-Superficie; Foto E.-Detalle de la superficie de un infibrado.

Fibra 5C15 tratada a 600°C: Foto F.-Sección de fractura.

Fibra 2C20 tratada a 800°C: Foto G.-Sección de fractura; Foto H.-Detalle de G; Foto I.-Detalle infibrado.

5. ENSAYOS DE CORROSIÓN ALCALINA.

Una importante aplicación de las fibras de vidrio es el **reforzamiento de cementos tipo Portland**, porque aumenta considerablemente la resistencia a la flexión de los *composites* respecto del cemento sin reforzar. Sin embargo, el ambiente fuertemente alcalino del cemento Portland, que durante la hidratación alcanza un pH entre 12 y 13, corroe las fibras. Cuando un vidrio silicatado se sumerge en una solución alcalina se producen reacciones de ionización y disolución en las que los iones hidroxilo rompen e hidrolizan los enlaces siloxano del vidrio (YILMAZ y GLASSER, 1991a):



Este efecto ha sido estudiado por diferentes autores (PAUL, 1982; SCHOLZE, 1982; ADAMS, 1984) y los resultados muestran que todos los vidrios de silicato se descomponen a pH 10, pH suficiente para que se produzca la ionización del silicio y del aluminio. La solubilidad de la sílice en soluciones acuosas de carácter ácido y cercano al neutro es muy baja, pero aumenta rápidamente con la alcalinidad. La especie soluble depende del pH y así a pH 9 la sílice disuelta está predominantemente en forma de H_2SiO_3 , mientras que a pH entre 9 y 12 la mayor parte de la sílice en solución corresponde a HSiO_3^- y para pH 12 a SiO_3^{2-} (PAUL, 1982). En el caso del aluminio, la ionización del Al(OH)_3 a AlO_2^- se produce a pH 10 (GARRELLS y CHRIST, 1965).

Una matriz de cemento Portland consiste en productos de hidratación sólidos, poros y una solución ocluida en esos poros; uno de los productos de hidratación es el Ca(OH)_2 que actúa como tampón del pH de la fase acuosa ocluida en los poros (LEA, 1970). El pH de una disolución de Ca(OH)_2 saturada a 18°C es de 12.5. El pH de un cemento Portland hidratado está, como ya se ha indicado (**apartado 4.5.1.4. de la Introducción**), entre 12.5 y 13, y es a veces superior, debido a la presencia de álcalis (Na_2O y K_2O).

La durabilidad de las fibras en estas condiciones dependerá de su composición química. Las fibras tipo A y E (**tabla 4**) se degradan rápidamente y pierden su resistencia mecánica, por lo que no son un refuerzo adecuado (LARNER *et al.*, 1976). Las fibras AR (*alkali resistant*) tienen una elevada resistencia a la degradación alcalina, generalmente debido a su alto contenido

en ZrO_2 (YILMAZ y GLASSER, 1991b; BENTUR et al., 1985). Los productos de GRC (*glass-fibre reinforced cement*) conformados con estas fibras tienen unas cualidades similares a los de asbesto-cemento, por lo que se han establecido sólidamente en el mercado. Sin embargo, tienen inconvenientes pues las fibras, aunque son resistentes a los álcalis, se ven afectadas por éstos para tiempos prolongados; por otra parte hay que considerar su elevado coste derivado de la presencia de circonio y de la alta temperatura de procesado ($1500^\circ C$, LARNER et al. 1976). Existe, en consecuencia, un gran interés por encontrar composiciones alternativas, entre las cuales un candidato potencial es la lana mineral obtenida de rocas basálticas, cuyo principal atractivo reside en su bajo precio (VELPARI et al., 1980; RAMACHANDRAN et al., 1981; WOJNAROVITS, 1991).

No existe un método experimental establecido para determinar la resistencia alcalina de las fibras de silicato. Los ensayos normalizados para vidrio masivo pueden dar una idea orientativa de la evolución de la composición, pero no tienen en cuenta un factor esencial en las fibras: su elevada superficie específica. Así pues, se tiende a realizar los ensayos directamente sobre las fibras y, con preferencia, simulando las condiciones reales en el cemento. En la literatura se pueden encontrar diferentes agentes para los ensayos de corrosión de las fibras, en múltiples condiciones de tratamiento; entre ellos hemos destacado los siguientes:

- $Ca(OH)_2$ sat. a $70^\circ C$ (WOJNAROVITS y FODOR, 1991) y a $60^\circ C$ (SCARINCI et al., 1984 y 1986).
- NaOH 1N (WOJNAROVITS y FODOR, 1991).
- 0.88g NaOH + 3.45g KOH + 0.48g $Ca(OH)_2$ /l de H_2O (solución de Lawrence, citado en MAJUMDAR y RYDER, 1968).
- 8g NaOH + 42g KOH/l de $Ca(OH)_2$ sat. (solución acuosa de cemento).

La gran diversidad de composiciones se debe a que, teóricamente, la composición de la solución alcalina en la matriz del cemento hidratado, varía desde el $Ca(OH)_2$ saturado hasta la *solución acuosa de cemento*, entendida como aquella que puede extraerse de una pieza de cemento fraguado al comprimirla a alta presión. Las técnicas empleadas para determinar la resistencia alcalina se basan en el estudio de los cambios de masa, tamaño y resistencia mecánica

de la muestra. Se complementan con estudios morfológicos (MEB, MET), análisis superficial (SIMS, XPS, AES) y análisis químico de los compuestos disueltos de las fibras.

Estas experiencias con soluciones que simulan el ambiente alcalino de una matriz de cemento Portland, dan una idea orientativa del comportamiento de las fibras en este medio, pero no reproducen el caso real, donde, además del pH, hay que considerar otros factores como el crecimiento de fases cristalinas. Estos cristales pueden dañar la superficie de las fibras y debilitarlas, facilitando su rotura.

En nuestro caso nos hemos decantado por las soluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado y NaOH 1N, a 70°C. Se ensayaron las ocho muestras experimentales de fibra (**tabla 18**, apartado 2. de *Resultados y Discusión*), una muestra de fibra AR comercial (CEM-FIL) y otra de tipo E (como puntos de referencia de los comportamientos óptimo y negativo frente al medio alcalino), cuyas composiciones químicas están recogidas en las **tablas 19 y 4**, para las fibras experimentales y comerciales respectivamente.

La nomenclatura empleada para la identificación de las muestras consiste en tomar las dos primeras letras del nombre usado hasta ahora, seguidas, cuando proceda, por los días de tratamiento, y Ca o Na, según se trate de tratamiento con NaOH o con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectivamente. Así 1D14Ca será la muestra 1D15 tratada 14 días en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La equivalencia de las dos primeras letras con la nomenclatura usada anteriormente es directa, pues sólo se ha suprimido la cifra correspondiente a la proporción de aditivo:

1C15 ° 1C	2C20 ° 2C	5C15 ° 5C	CEMFIL ° CF
1D15 ° 1D	2D20 ° 2D	5D15 ° 5D	Vidrio E ° VE

5.1. TRATAMIENTO CON NaOH 1N.

5.1.1. Pérdida en peso.

Las pérdidas en peso, determinadas para las diferentes muestras en función de la duración del tratamiento, aparecen en la **tabla 26** y se representan gráficamente en la **figura 41**.

Tabla 26. Pérdida en peso (en %) de las muestras tratadas en NaOH 1N a 70°C.

Días	1	1C	1D	2C	2D	5	5C	5D	CF	VE
1	3.09	4.00	5.37	5.04	4.28	4.99	5.08	5.94	3.53	13.51
4	9.04	11.28	7.65	9.73	7.99	9.74	13.41	13.40	6.21	25.75
7	9.43	11.45	7.88	14.08	8.92	10.12	12.07	12.70	8.41	27.08
14	8.27	11.65	7.43	19.73	9.80	10.41	8.67	10.99	9.85	31.73
28	11.41	13.73	10.45	20.46	16.66	11.20	11.10	11.18	13.84	42.69
42	10.93	16.39	11.72	23.49	18.16	12.17	15.04	12.01	18.19	48.76

El comportamiento de **las fibras derivadas de los basaltos B1 y B5** es similar: tras 1 día de tratamiento presentan pérdidas en torno al 5%, que se incrementan hasta el 8-12% a los 4 días. Para tiempos superiores toman un valor estable, con una ligera tendencia al aumento que es marcada en las muestras con CaCO_3 . Para las muestras sin aditivos (**1** y **5**), la pérdida para 42 días de tratamiento en NaOH está entre el 11 y 12% en peso, inferior a las que contienen CaCO_3 (**1C** y **5C**) que tienen una pérdida cercana al 16%. Las muestras con $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ presentan pérdidas similares a las muestras sin aditivo.

Las fibras de la serie B2 no tienen un incremento de la pérdida en peso a los 4 días tan marcado como las anteriores, sino aumento gradual que empieza a estabilizarse tras 28 días de tratamiento, alcanzando valores sensiblemente superiores a los que presentan las fibras de la serie B1 y B5 (pérdidas de 23.49 y 18.16% en peso a 42 días para **2C** y **2D** respectivamente). Las pérdidas en peso de la muestra que contiene $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ son ligeramente inferiores que las de la que contiene CaCO_3 .

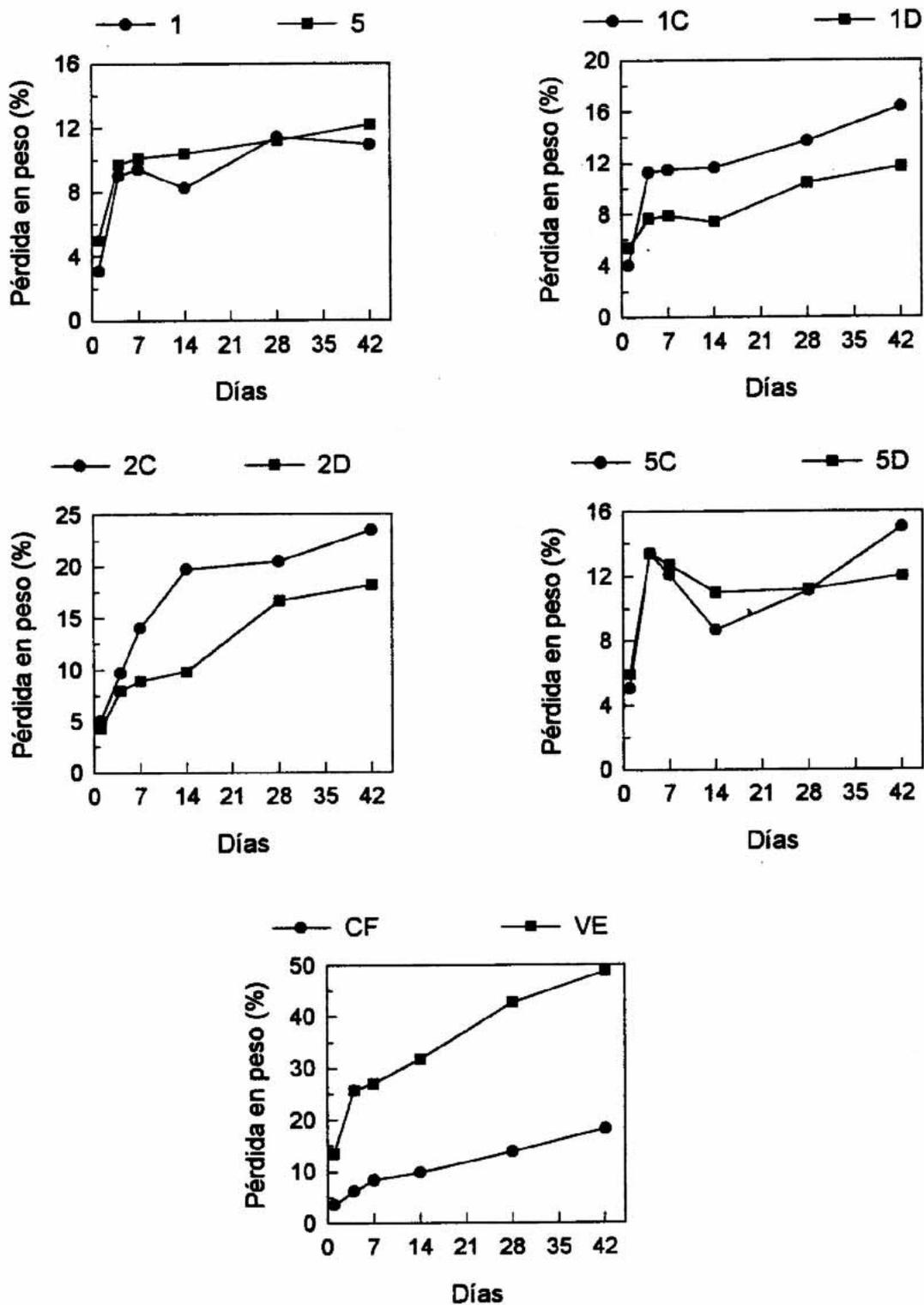


Figura 41. Variación de la pérdida en peso con el tiempo de tratamiento con NaOH 1N a 70°C.

La fibra tipo E (VE) pierde peso de forma espectacular a medida que se prolonga el tiempo de tratamiento: a las 24 horas la pérdida ya es del 13.51% en peso, superior a la de las muestras 1, 1D, 5 y 5D tratadas 42 días, y alcanza casi el 50% en peso al final del tratamiento. Por el contrario la fibra **CEM-FIL(CF)** presenta un incremento muy atenuado de la pérdida en peso con el tiempo, pero que termina siendo efectivo: tras 42 días alcanza un 18.19%, valor sólo superado por VE y las dos muestras de la roca B2 a ese mismo tiempo.

En definitiva, las muestras de las **series B1 y B5** presentan un fuerte incremento de la pérdida en peso para tiempos cortos de tratamiento (hasta 4 días), para estabilizarse para tiempos mayores. Las fibras con menor pérdida, y por tanto las más resistentes, son las obtenidas a partir de las rocas sin aditivo o con $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Las fibras de la **serie B2** presentan una tendencia a la pérdida más atenuada a tiempos cortos respecto a las anteriores, pero que a la larga tiene un mayor efecto. En todos los casos parece claro que la adición de CaCO_3 tiene un efecto más desfavorable sobre la pérdida en peso que la de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Los resultados de las fibras experimentales, comparados con las fibras comerciales, son mucho mejores que los de la fibra tipo E (claramente inadecuada en medio alcalino), y comparables con los de la fibra CEM-FIL, especialmente para las muestras 1, 1D, 5 y 5D, es decir para las muestras de basalto directo y con $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Es de destacar cómo las fibras CEM-FIL (resistente a los álcalis) tienen, hasta los 28 días de tratamiento, las pérdidas en peso más bajas de todas las muestras analizadas, pero a tiempos mayores presentan una tendencia claramente ascendente, con una pérdida tras 42 días que supera a las fibras experimentales antes mencionadas. Más importante que el valor absoluto de la pérdida en peso es la tendencia que muestran las fibras frente al ataque por NaOH 1N. Así, para las dos fibras comerciales, y para las experimentales derivadas de B2, la degradación es progresiva: comportamiento diferenciado del de las fibras experimentales 1, 1D, 5 y 5D, en cuyo caso la pérdida en peso se estabiliza tras 4 días de tratamiento.

5.1.2. Análisis químico de las soluciones de lavado.

Se determinó el contenido de aquellos elementos más importantes en la evaluación del ataque alcalino en las fibras. En las **figuras 42 a 46** se representa el contenido en Si, Al, Fe, Ca y K, en mg de elemento por gramo de muestra, para los diferentes tiempos de tratamiento, tanto en las soluciones resultantes de lavar las fibras tratadas con H₂O (*lavado directo*), como del posterior lavado con ácido acético 2N*. Las cantidades de Mg determinadas fueron muy bajas, del orden de 1 mg/g de muestra (hasta 3 mg/g de muestra para 2D), por lo que no se han representado. Para la presente discusión se han seleccionado las fibras recogidas en el siguiente cuadro:

FIBRA	COMPOSICIÓN DE PARTIDA*
2C	B2+20% de CaCO ₃
5	B5 sin aditivo
5C	B5+15% de CaCO ₃
5D	B5+15% de CaMg(CO ₃) ₂
CF	Fibra comercial CEM-FIL (AR)
VE	Fibra de vidrio tipo E

* Todas las proporciones están expresadas en % en peso respecto a la mezcla.

A continuación se comentan los resultados obtenidos para cada elemento, atendiendo a los siguientes factores:

- Tipo de extracto en que se detectan: directo o acético. Esto permite conocer si los elementos pasan directamente a la solución de tratamiento (lavado directo), o se depositan en la superficie de la fibra o en precipitados (lavado acético).
- Contenido de cada elemento.
- Tendencia seguida por la composición en función de la duración del tratamiento alcalino.

*El propósito del lavado con ácido es solubilizar los posibles productos que se hayan formado en la superficie de las fibras, así como eventuales precipitados, que sean insolubles en medio alcalino (LARNER *et al.*, 1976; SCARINCI *et al.*, 1984). De alguna manera también contribuye a extraer de las fibras los materiales que, por efecto de la corrosión, se han alterado, pero no lo suficiente como para pasar a la solución.

Elemento: Silicio (figura 42).

MUESTRAS	RESULTADOS
5 y 5D	Para estas dos muestras, el silicio se encuentra, fundamentalmente, en los extractos del lavado directo. Su contenido aumenta bruscamente en los primeros días de tratamiento (hasta 7-14 días para la fibra 5 y 4 días para 5D), para luego estabilizarse en torno a un valor constante de 45.79 mg de Si/g de muestra para la fibra sin aditivos, y 34.65 para la que contiene dolomita.
5C y 2C	En este caso la presencia de silicio es considerable en las soluciones del lavado con ácido acético, en mayor medida para la muestra de la roca B2, pero sin superar el contenido de los extractos del lavado sólo con H ₂ O. Para ambos extractos, el contenido en silicio aumenta progresivamente con la duración del ataque, sin indicios de estabilizarse como ocurría en el caso anterior. Así, en las primeras etapas del tratamiento, la cantidad de silicio liberada por estas fibras es menor que para las muestras 5 y 5D, pero tras 42 días (sumando las contribuciones de los extractos directo y acético) se sitúa en el mismo orden de magnitud: 44.44 mg de Si/g de muestra para 5C y 48.87 mg de Si/g de muestra para 2C.
CF	El silicio está presente exclusivamente en las soluciones de lavado directo (sólo con H ₂ O), y su contenido experimenta un crecimiento lineal con el tiempo, situándose en 65.49 mg de Si/g de muestra a los 42 días.
VE	El contenido en los extractos del lavado ácido superan ligeramente a los del lavado con H ₂ O, e igualmente experimentan un incremento progresivo con la duración del ensayo de corrosión alcalina. Las cantidades liberadas son, con diferencia, las más elevadas de todas las muestras, llegando hasta 148.80 mg de Si/g de muestra a los 42 días (contribución conjunta de ambos extractos).

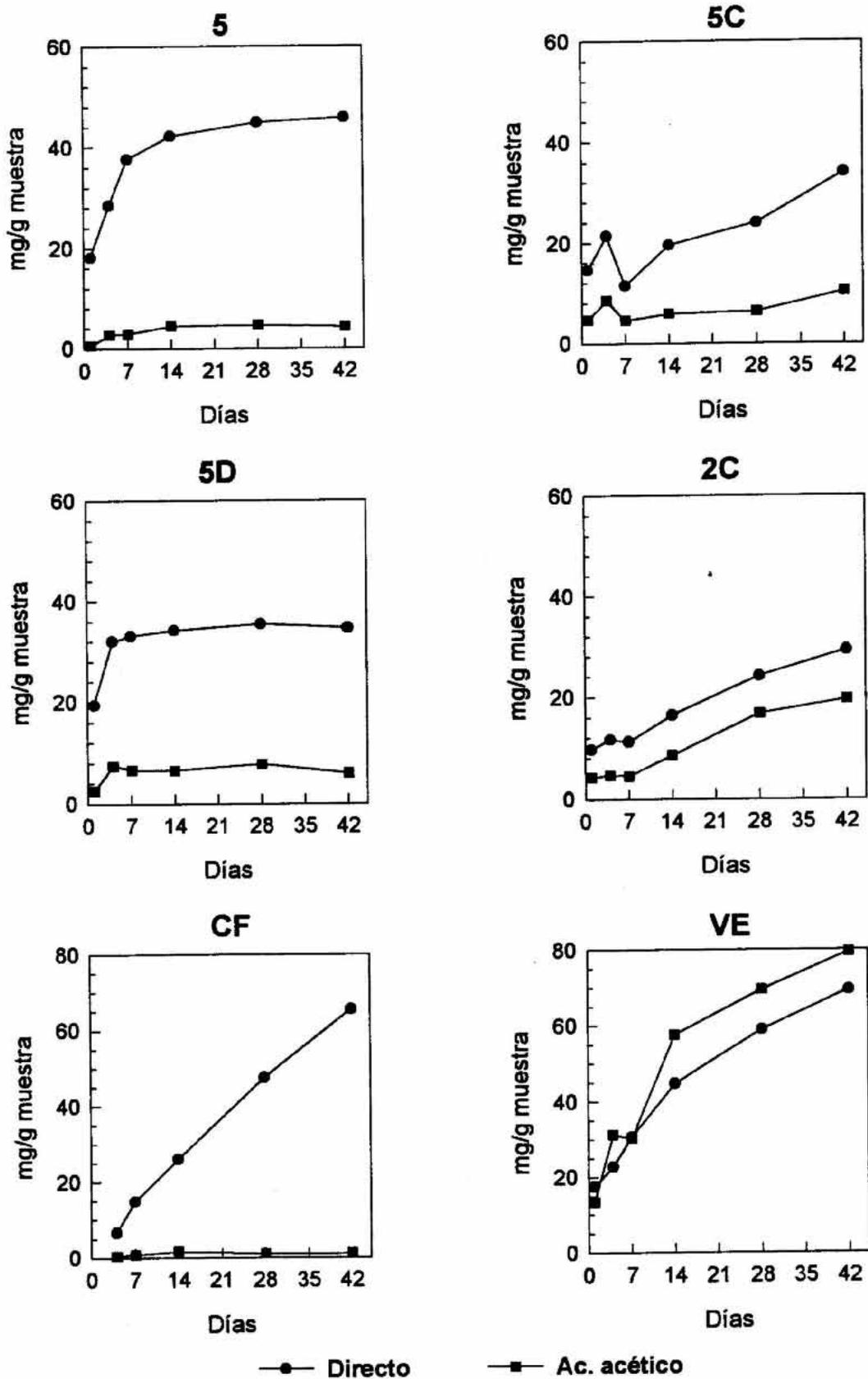


Figura 42. Contenido en Si (en mg/g de muestra) de los filtrados directos y tras lavar con ácido acético. Tratamiento NaOH 1N a 70°C.

Elemento: Aluminio (figura 43).

Para este elemento las pautas son análogas al silicio, tanto en lo referente al tipo de extracto en que se encuentra, como a la tendencia seguida por su contenido en función del tiempo de tratamiento. Para la fibra CEM-FIL no se detecta por no formar parte de su composición. Los valores más representativos para el contenido de aluminio según las muestras se recogen en el siguiente cuadro:

MUESTRAS	RESULTADOS
5 y 5D	Ambas muestras se estabilizan en torno a 20.25 mg de Al/g de muestra tras 14 días y 4 días respectivamente.
5C y 2C	Tras 42 días de contacto con la solución de NaOH, el contenido para 5C es de 25.69 mg de Al/g de muestra, y de 26.39 para 2C, sumando las contribuciones de los extractos directo y acético.
VE	La cantidad conjunta de los dos lavados a los 42 días es de 43.25 mg de Al/g de muestra. El contenido en las soluciones del lavado con ácido acético no supera al del lavado directo, como sucedía con el silicio.

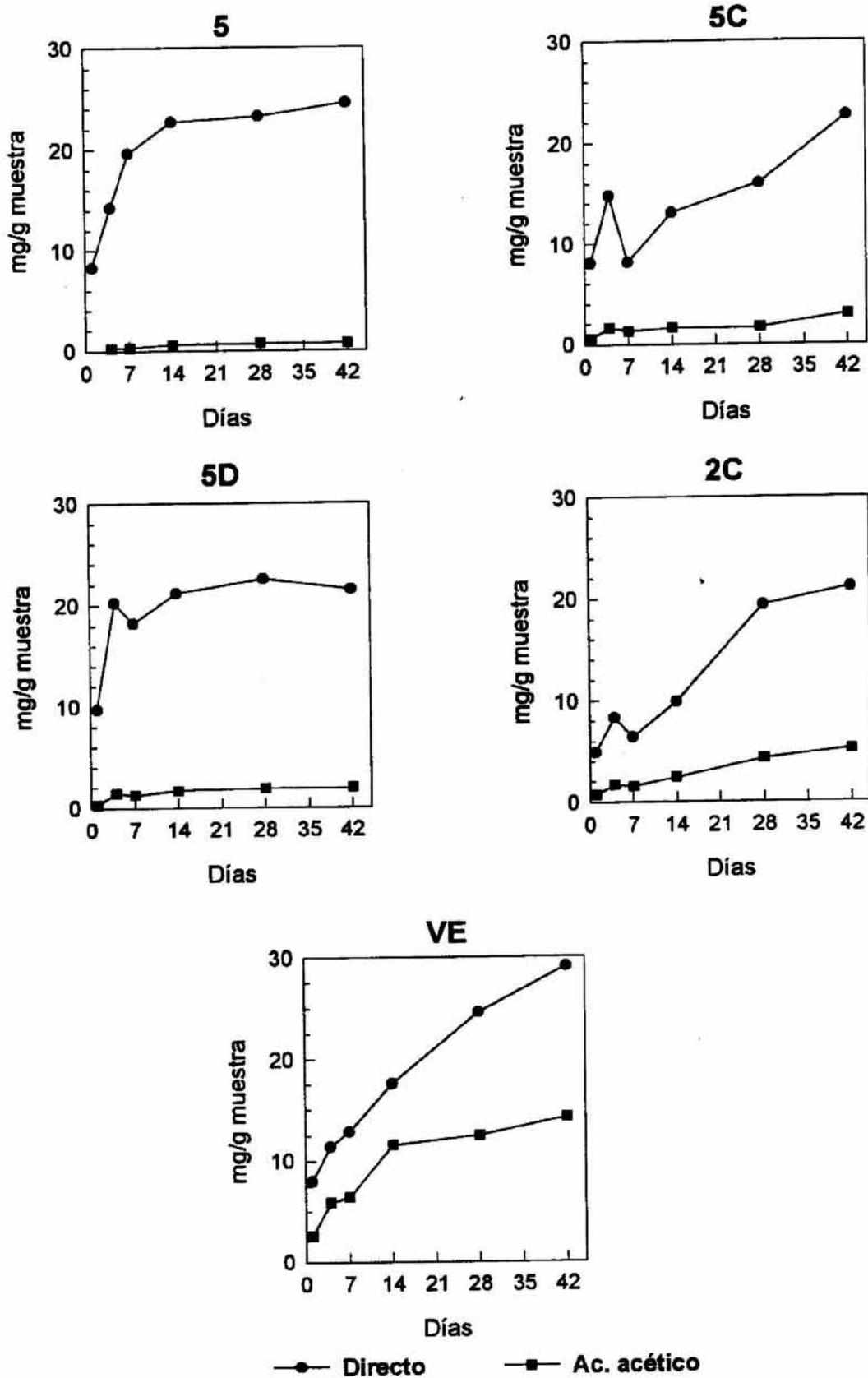


Figura 43. Contenido en Al (en mg/g de muestra) de los filtrados directos y tras lavar con ácido acético. Tratamiento NaOH 1N a 70°C.

Elemento: Hierro (figura 44).

Para todas las muestras, el hierro se detecta mayoritariamente en las soluciones del lavado con ácido acético. Encontrarlo disuelto en medio alcalino es altamente improbable, pues precipita a $\text{pH} > 2.5$, a no ser que esté en forma de complejo. Para las fibras de vidrio CEM-FIL y tipo E sólo se detectan trazas por no ser el Fe un componente mayoritario. Para las fibras experimentales los resultados se comentan en el siguiente cuadro.

MUESTRAS	RESULTADOS
5, 5C y 5D	El contenido se mantiene estable, prácticamente desde el inicio del tratamiento, en torno a 3 mg de Fe/g de muestra.
2C	El contenido experimenta un crecimiento progresivo con la duración del tratamiento, sin tendencia a estabilizarse. Tras 42 días se detecta casi tres veces más que para las fibras del basalto B5: 10.30 mg de Fe/g de muestra.

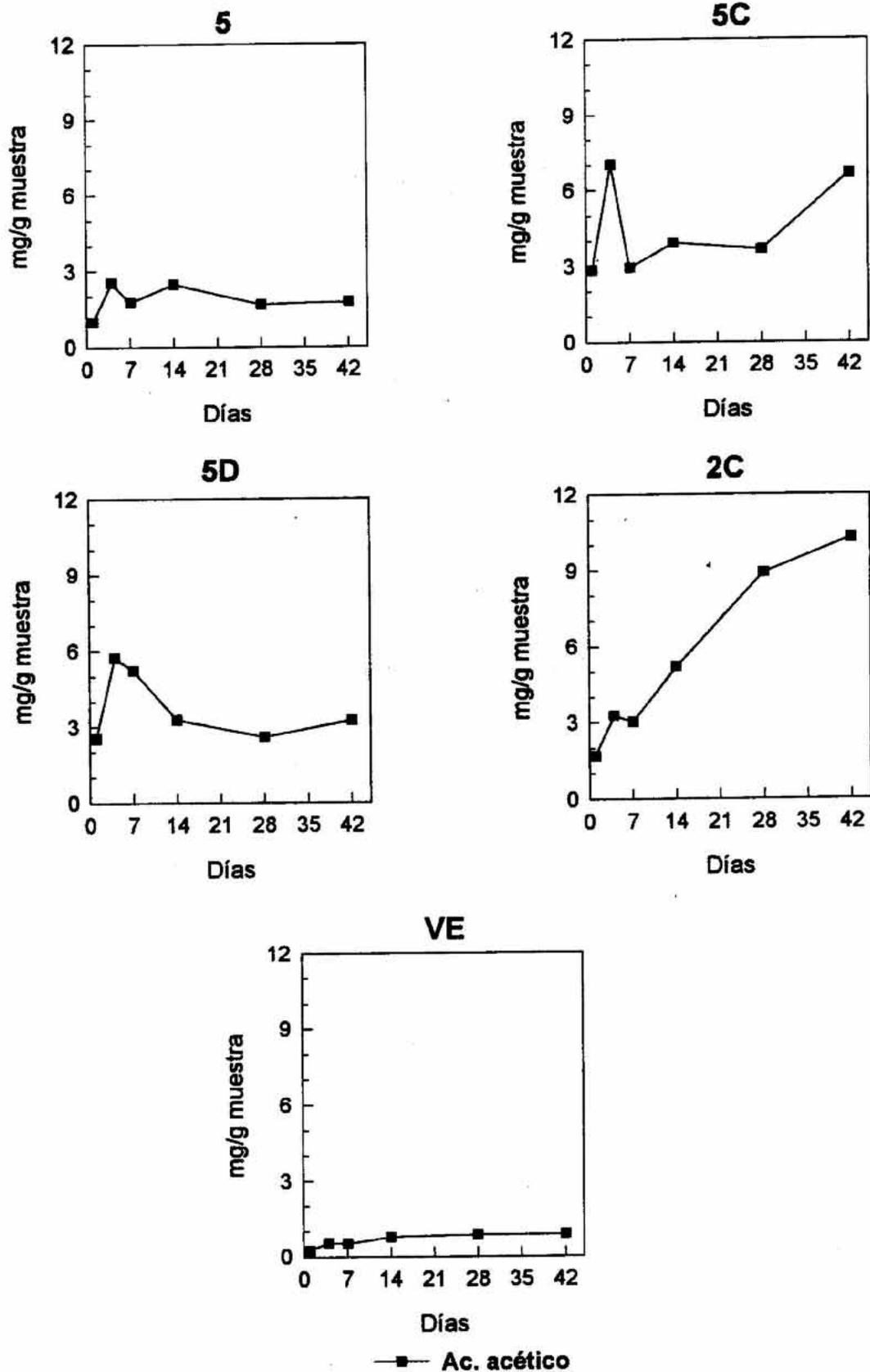


Figura 44. Contenido en Fe (en mg/g de muestra) de los filtrados directos y tras lavar con ácido acético. Tratamiento NaOH 1N a 70°C.

Elemento: Calcio (figura 45).

Como para el hierro, sólo se detecta calcio en los extractos del lavado con ácido acético.

MUESTRAS	RESULTADOS
5 y 5D	El contenido se estabiliza prácticamente desde el comienzo del experimento: tras 4 días, en torno a 2.25 mg de Ca/g de muestra para la fibra de B5 directo (5), y el doble: 5.50 mg de Ca/g de muestra, para la que contiene $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
5C y 2C	La cantidad de calcio presente en las soluciones de lavado se incrementa progresivamente con el tiempo de tratamiento. El valor de esta cantidad es mayor para la fibra obtenida de la roca B2, que tras 42 días registra un contenido de 12.69 mg de Ca/g de muestra en el extracto de lavado, por 9.29 mg de Ca/g de muestra para la muestra 5C tras ese mismo tiempo.
VE	La pérdida de calcio es igualmente progresiva, pero de mayor entidad que para las fibras experimentales. A los 42 días la concentración es de 30.25 mg de Ca/g de muestra en el extracto de lavado ácido.

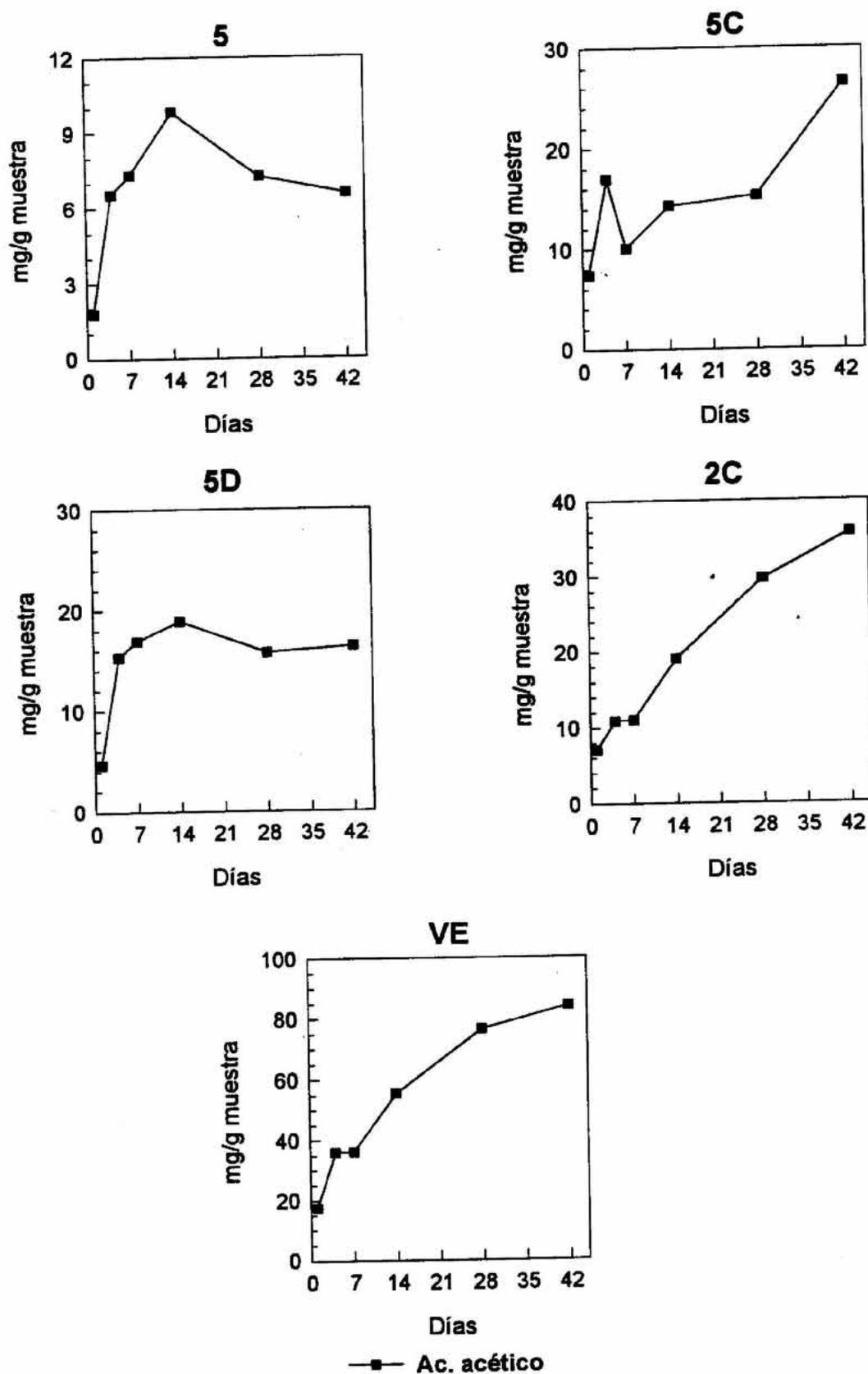


Figura 45. Contenido en Ca (en mg/g de muestra) de los filtrados tras lavados con ácido acético. No se detecta en los directos. Tratamiento NaOH 1N a 70°C.

Elemento: Potasio (figura 46).

MUESTRAS	RESULTADOS
5 y 5D	El contenido aumenta rápidamente en los primeros días de tratamiento, estabilizándose en torno a 7 mg de K/g de muestra tras 7-14 días.
5C y 2C	En este caso, el incremento es más suave, y no presenta tendencia a cesar, alcanzándose tras 42 días valores semejantes a las muestras anteriores.
VE	Esta muestra se comporta de manera análoga a las fibras 5 y 5D.

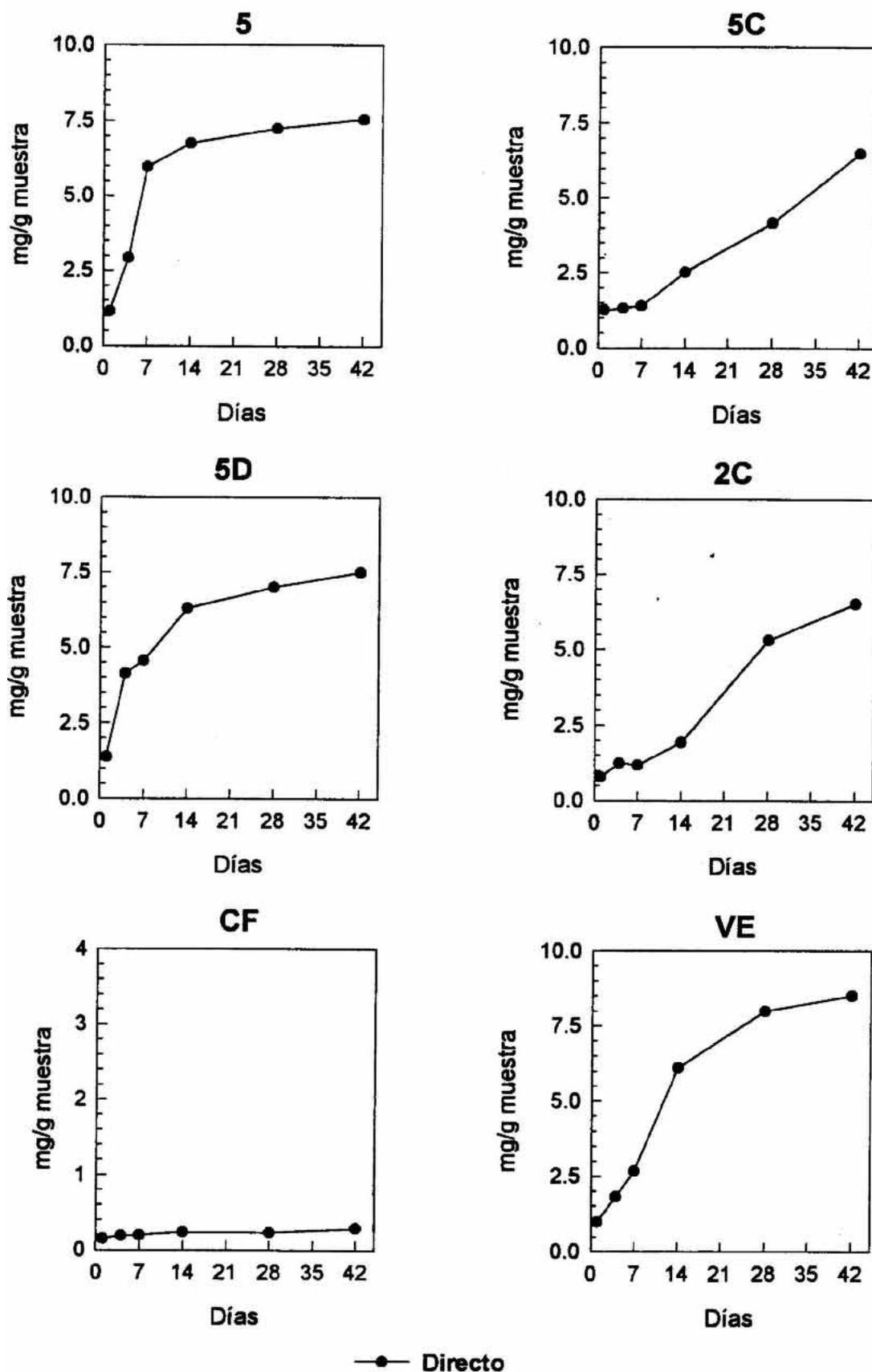


Figura 46. Contenido en K (en mg/g de muestra) de los filtrados directos.

No se detecta en los lavados con ácido acético. Tratamiento NaOH 1N a 70°C

A la vista de estos resultados podemos destacar los siguientes aspectos:

-El contenido en la solución de tratamiento de los elementos analizados es, en líneas generales, del mismo orden en las diferentes muestras de fibra experimental estudiadas; sin embargo, existen diferencias en las tendencias observadas según avanza el tiempo de tratamiento. En las muestras **5 y 5D** el ataque cesa tras 7-14 días, pues la cantidad de Si, Al, Fe, Ca y K que pierden las fibras se estabiliza en un valor aproximadamente fijo; para las fibras **5C y 2C** la corrosión alcalina (por NaOH) progresa paulatinamente con el tiempo. El comportamiento de las fibras de la serie B1, no reflejado en la presente discusión, es análogo a sus homónimas de las serie B5, y el de 2D a la muestra 2C. Para las fibras comerciales, no se observa en ningún momento que el ataque se ralente. En su lugar, el material perdido por las fibras comerciales aumenta de forma progresiva con el tiempo, aunque con diferentes pautas dependiendo de la muestra. La fibra tipo E (**VE**) experimenta una fuerte pérdida de componentes en las etapas iniciales del tratamiento y posteriormente continúa con menor intensidad; es, con diferencia, la que presenta mayores contenidos en la solución de ataque de los diferentes elementos analizados, señal inequívoca de una intensa degradación. La fibra CEM-FIL (**CF**, por su parte, muestra una disolución progresiva de silicio, muy reducida para tiempos cortos de tratamiento, pero que alcanza cantidades considerables al final y continúa sin tendencia a alcanzar un valor límite. El resto de elementos no ofrecen información significativa al no entrar en su composición.

-Estas tendencias se corresponden con las observadas para la pérdida en peso (**apartado 5.1.2.**), como se puede comprobar comparando las gráficas de la **figura 10** con las **figuras 11 a 15**. A partir de la cantidad cedida de cada elemento y del peso de fibra empleado en los experimentos, se puede estimar la pérdida en peso teórica, en %, de cada muestra (refiriendo el contenido a óxidos en lugar de elementos). Haciendo este cálculo, por ejemplo, para 28 días de tratamiento, se obtienen los valores recogidos en la **tabla 27**. Como se puede observar, existen ciertas divergencias entre los valores experimentales y los calculados, pero que no superan el 5% en peso.

Tabla 27. Valores de la pérdida en peso calculados a partir de los datos del análisis químico de las soluciones de lavado y determinados experimentalmente (de la tabla 26), para 28 días (en % en peso).

Muestra	1	1C	1D	2C	2D	5	5C	5D	CF	VE
Calculado	15.78	14.23	12.76	19.67	17.14	16.94	17.60	15.46	14.44	45.29
Experimental	11.41	13.73	10.45	20.46	16.66	11.20	11.10	11.18	13.84	42.69

-Las diferentes pautas de disolución de material por parte de las fibras, relacionándolas con la resistencia química al ataque alcalino, indican que, en las muestras 5 y 5D, dicho ataque se ralentiza notablemente a los 7-14 días de estar expuestas al ambiente alcalino, aspecto no observado en el resto de muestras estudiadas, incluyendo la fibra resistente a los álcalis, CF. Aunque estas fibras logren realmente detener el ataque tras ese tiempo, es posible que los daños sufridos tengan la entidad suficiente como para degradarlas y hacerlas inservibles; hay que tener en cuenta que estas fibras pierden alrededor del 15% en peso tras 42 días de tratamiento, y que los contenidos de Si y Al en la solución de ataque son considerables. Esto determina el empobrecimiento en elementos constituyentes de la estructura vítrea y su consiguiente deterioro. Para conocer el alcance de este daño, se ha completado el presente estudio con el análisis superficial de las fibras mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), que abordaremos posteriormente.

-Respecto a la presencia de los elementos en la solución de tratamiento (lavados directos) o en precipitados (lavados con ácido acético) comprobamos lo siguiente: Si, Al y K pasan mayoritariamente a solución, mientras que Fe y Ca quedan en superficie (o precipitan) y sólo se detectan en los lavados con acético. Estos hechos suponen **la formación en la superficie de las fibras de una capa rica en Ca y Fe**, probablemente en forma de silicato de calcio. Destacar la mayor proporción de hierro en los extractos de la fibra 2C respecto de las otras fibras experimentales, a pesar de que su composición es más pobre en este elemento.

-*WOJNAROVITS y FODOR, 1991*, en un experimento similar, tratan con NaOH 1N a 70°C una lana de basalto de composición química ligeramente diferente a nuestras muestras experimentales: mayor contenido en CaO (20.51%) y menor en Fe₂O₃ (7.48%). La cantidad de materia cedida por estas fibras a la solución aumenta con el tiempo de tratamiento hasta que a los 60 días es aproximadamente constante, lo que revela que el ataque se detiene tras ese tiempo. Recogen los siguientes contenidos de Si, Al y K, en mg/g de muestra, para 60 días:

Si: 32.72 Al: 13.27 K:13.49

No detectan Ca ni Fe, aunque de su trabajo no se desprende que hayan lavado las fibras con ácido tras el tratamiento. Si comparamos esos resultados con los obtenidos por nosotros a los 42 días de tratamiento para los lavados directos, se observa que el contenido en Si es del mismo orden que para las muestras 5C y 5D (34.06 y 34.65 respectivamente), e inferior al de la muestra

5 (45.79). El Al es inferior en todos los casos, si bien el contenido en este elemento de las muestras experimentales es ligeramente superior al de lana de basalto usada por *Wojnarovits y Fodor*. El potasio, por su parte, es superior al detectado en las muestras experimentales.

5.1.3. Estudio superficial de las fibras mediante XPS.

La Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS) nos permite determinar la composición química superficial de una muestra, correspondiente a una capa de sólo algunas decenas de Å, además de obtener información sobre el entorno químico de los elementos detectados. Así pues, hemos empleado esta técnica para determinar la naturaleza química de la capa que se deposita sobre las fibras tras el tratamiento, y que se elimina mediante el lavado con ácido acético.

Para ello las muestras duplicadas de 1C, 2C, 5D y CF, tras 4 días de ataque, se trataron de la siguiente manera: una porción se lavó únicamente con H₂O, y la otra, siguiendo el proceso completo, se lavó además con ácido acético 2N. Los resultados de XPS revelan la presencia de Si, Al y Ca. En las **figuras 47 a 50** se representan los niveles 2p de estos elementos para las cuatro muestras referidas; el espectro inferior corresponde a la fibra sin lavar con ácido acético y el superior a la fibra lavada con este ácido.

El efecto más notable que se aprecia es la desaparición casi total del nivel de energía Ca2p en las muestras lavadas con acético, indicativo de que la superficie de las fibras, tras el tratamiento, se ha enriquecido en calcio. El producto formado, insoluble en medio alcalino, se extrae con el ácido acético. Respecto al nivel Si2p, no experimenta una variación destacable al lavar con el ácido, salvo un ligero incremento de intensidad para la muestra 1C, mientras que el Al2p se detecta débilmente y sólo en las fibras experimentales, con una ligera tendencia a aumentar tras el lavado. Para la muestra CF, de fibra *AR* comercial, el nivel Si2p sí experimenta una ganancia tras el lavado. Las energías de enlace de las transiciones son estables de una muestra a otra y están en torno a 351 eV para Ca2p, y entre 105.5 y 106.0 eV para Si2p.

Así pues, parece lógico deducir que el calcio detectado en los filtrados resultantes de lavar las fibras con ácido acético, procede de una capa rica en calcio formada por efecto del tratamiento con NaOH.

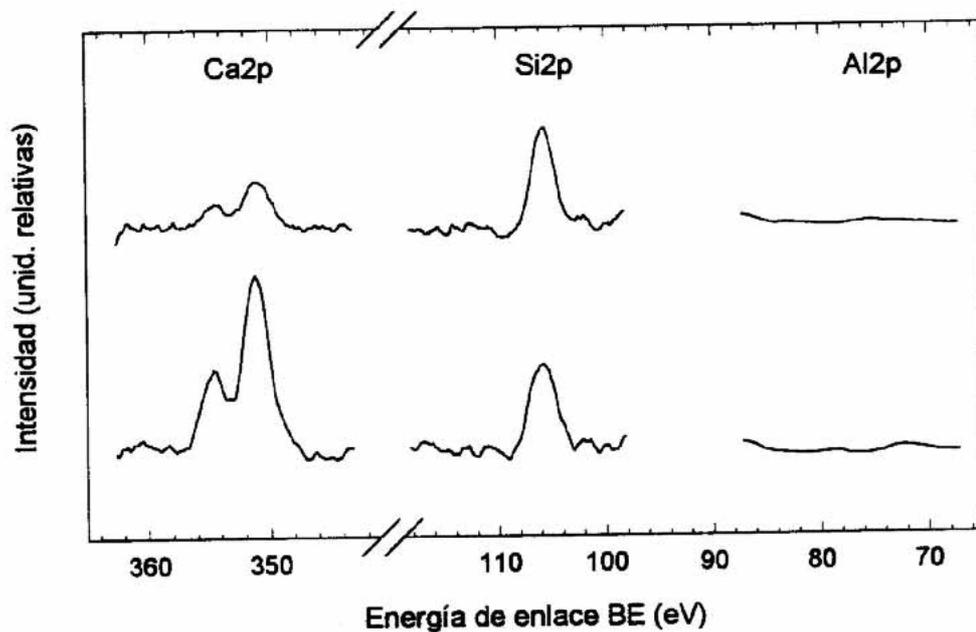


Figura 47. Espectros XPS para las regiones Ca2p, Si2p y Al2p de la muestra 1C tratada en NaOH 1N 4 días, sin lavar (gráficas inferiores) y lavada (gráficas superiores) con ácido acético 2N.

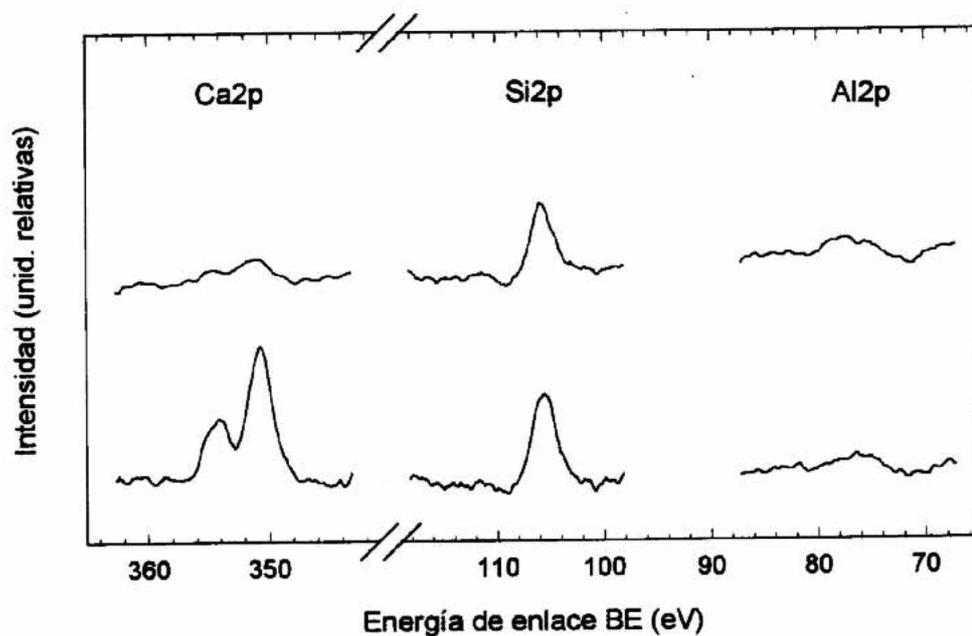


Figura 48. Espectros XPS para las regiones Ca2p, Si2p y Al2p de la muestra 2C tratada en NaOH 1N 4 días, sin lavar (gráficas inferiores) y lavadas con ácido acético 2N (gráficas superiores).

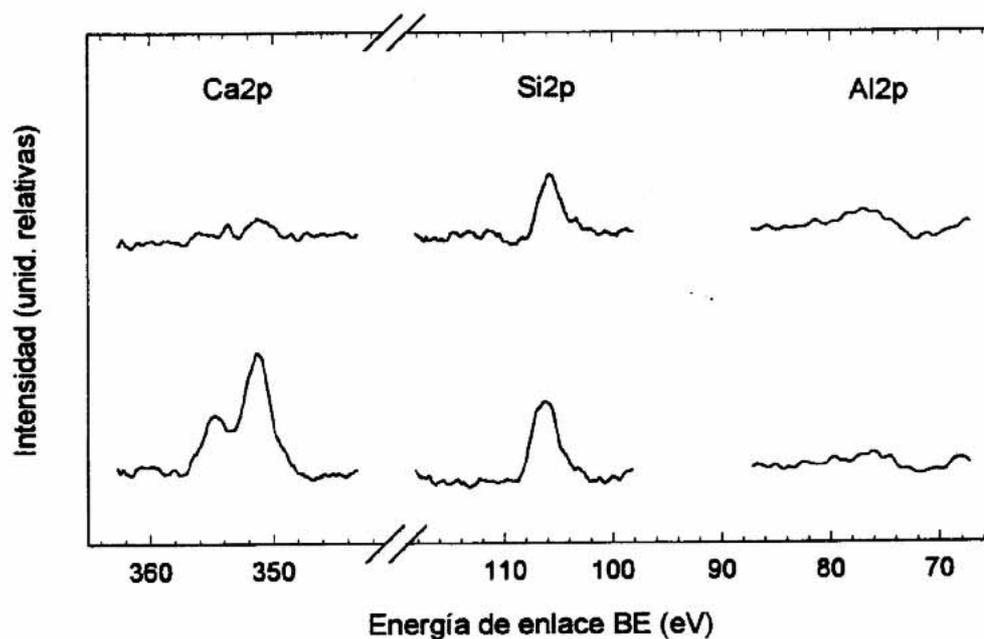


Figura 49. Espectros XPS para las regiones Ca2p, Si2p y Al2p de la muestra 5D tratada en NaOH 1N 4 días, sin lavar (gráficas inferiores) y lavada (gráficas superiores) con ácido acético 2N.

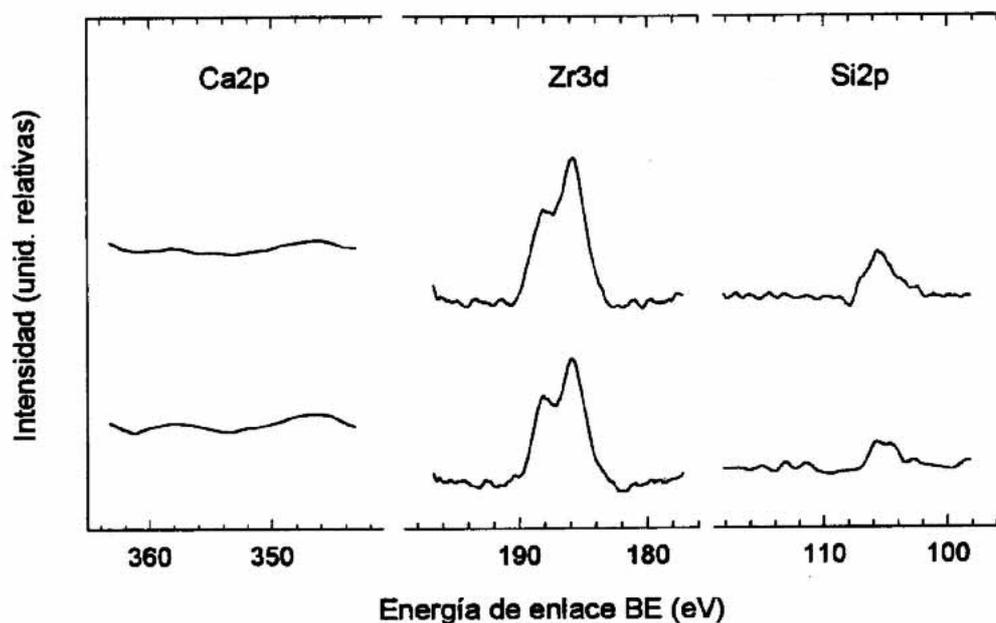


Figura 50. Espectros XPS para las regiones Ca2p, Si2p y Al2p de la muestra CF tratada en NaOH 1N 4 días, sin lavar (gráficas inferiores) y lavadas con ácido acético 2N (gráficas superiores).

5.1.4. Caracterización por MEB/EDX.

5.1.4.1. Efecto del lavado con ácido acético.

Con el objeto de ampliar el estudio sobre el efecto del lavado con ácido acético de las fibras una vez tratadas, se recurrió al Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos-X (EDX) y a la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Se analizaron las fibras 2C (obtenida de la roca B2 más un 20% en peso de CaCO_3) y 5D (de B5 más un 15% en peso de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) tras 4 días en la solución de ataque (NaOH 1N), lavadas únicamente con H_2O (muestras "A") o con H_2O y ácido acético 2N (muestras "B").

La **tabla 28** recoge los resultados del análisis químico promedio obtenidos por MEB/EDX para esas fibras. A título comparativo, se han incluido las composiciones de las muestras sin tratar (de la **tabla 19**).

Tabla 28. Microanálisis promedio MEB/EDX de las fibras 2C y 5D sin lavar y lavadas con ácido acético 2N tras 4 días de tratamiento en NaOH 1N a 70°C (en % en peso). Se incluyen también las composiciones de las fibras sin tratar (de la tabla 19).

Muestra*	2C	2C4Na-A	2C4Na-B	5D	5D4Na-A	5D4Na-B
Lavado	sin tratar	H_2O	ac. acético	sin tratar	H_2O	ac. acéti-
SiO_2	44.79	23.24	29.85	44.05	16.82	19.76
Al_2O_3	19.75	2.46	5.25	18.35	1.15	1.99
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{**}$	8.20	32.29	31.23	12.84	47.33	58.94
MgO	3.26	1.89	-	0.44	4.85	5.15
CaO	16.41	38.81	31.44	12.51	29.30	13.30
Na_2O	5.60	-	0.16	3.78	-	-
K_2O	1.50	1.31	2.09	1.29	0.55	0.86

* Se emplea la nomenclatura citada en la página 123.

** Expresado como Fe total.

A la vista de estos resultados se comprueba una alta degradación para estas fibras como consecuencia del ataque alcalino con NaOH, que supone un drástico empobrecimiento en superficie de constituyentes básicos de la estructura vítrea: SiO_2 , Al_2O_3 y Na_2O . En contraste, aumenta la presencia de CaO y de Fe_2O_3 , de forma espectacular para este último óxido. La

disminución para el Al y Na es tal que el contenido en estos elementos es prácticamente nulo para las fibras tratadas. El análisis químico de las soluciones de lavado (**apartado 5.1.2.**) reveló una presencia mayoritaria de Si y Al en los lavados directos (únicamente con H₂O), además de cantidades apreciables de Na.

El efecto del lavado con ácido acético supone, fundamentalmente, una reducción del Ca superficial, más acentuada para la fibra obtenida a partir del basalto B5 (**5D**). Los resultados de XPS ya nos orientaban en esta línea, aunque la desaparición de la señal de Ca era prácticamente total (**figuras 47-50**). Respecto al resto de elementos la pauta es diferente de una muestra a otra. Si para la obtenida a partir de B2 (**2C**) el lavado con ácido supone un aumento del contenido en óxidos de Si y Al, manteniéndose el resto de componentes en las mismas proporciones, para la obtenida de B5 sólo se registra aumento en Fe₂O₃ y el resto permanece inalterado.

En la **lámina 6** se recogen las imágenes obtenidas por MEB para estas muestras. En general, si se comparan las fibras lavadas sólo con H₂O (fotos de la columna izquierda), con las lavadas además con ácido acético (fotos de la columna derecha), se observa que estas últimas presentan una superficie de ataque más limpia y homogénea. Para la fibra derivada de la roca B2 (**muestra 2C**) este efecto es especialmente patente (**fotos A y B**): lavada con ácido pierde en su superficie la capa de aspecto liso que presenta tras lavar sólo con H₂O, así como los numerosos productos de deposición, dando paso a una superficie microporosa, nítida y limpia.

En las fibras obtenida del basalto B5 más CaMg(CO₃)₂ (**muestra 5D**) el lavado con ácido produce el mismo efecto que para la anterior, si bien en las **fotos C y D** no parece apreciarse de forma tan clara como en A y B. Sin embargo, sí se observa la pérdida de la capa lisa que recubre la superficie de las fibras lavadas con H₂O (**foto E**), para dar paso a una superficie microporosa y surcada por numerosas grietas (**foto F**), como se puede ver con mayor detalle en la **foto G**.

La fibra 2C está menos degradada que la 5D y presenta una superficie de corrosión de aproximadamente 1 Fm de grosor, sensiblemente menor que la de 5D, que es de 3-4 Fm. En este punto conviene recordar los resultados del análisis químico de las soluciones de lavado para estas muestras (**apartado 5.1.2.**) donde, para tiempos cortos, se observa un comportamiento diferenciado entre ellas. Para 5D, la corrosión avanza rápidamente hasta 4 días, tras los cuales se detiene, mientras que para 2C procede de forma progresiva, y sólo tras 42 días alcanza valores cercanos a los de 5D tras 4 días. Por lo tanto es congruente que, para tiempos cortos de tratamiento, la fibra derivada de B2 esté menos corroída que la de B5 con CaMg(CO₃)₂.

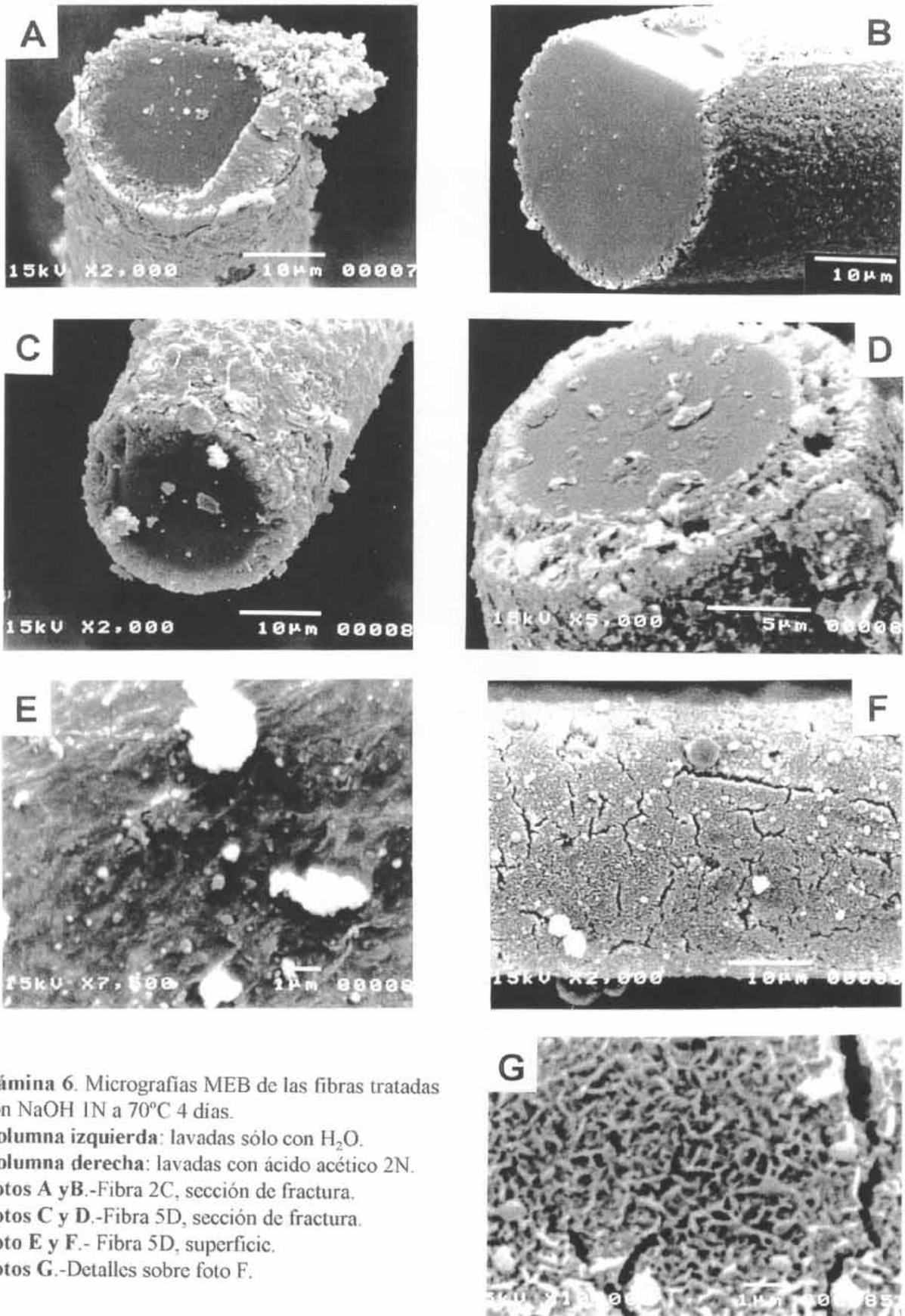


Lámina 6. Micrografías MEB de las fibras tratadas con NaOH 1N a 70°C 4 días.

Columna izquierda: lavadas sólo con H₂O.

Columna derecha: lavadas con ácido acético 2N.

Fotos A y B.-Fibra 2C, sección de fractura.

Fotos C y D.-Fibra 5D, sección de fractura.

Foto E y F.- Fibra 5D, superficie.

Fotos G.-Detalles sobre foto F.

5.1.4.2. Efecto del tratamiento a tiempos prolongados.

Con el objetivo de conocer el estado de las fibras tras un ataque prolongado, se analizó por MEB una selección representativa de las mismas. Las muestras experimentales escogidas fueron las reseñadas en el siguiente cuadro:

Muestra	Composición de la fibra	Tiempo de tratamiento en NaOH 1N a 70°C
2C28Na	B2+20% en peso de CaCO ₃	28 días
514Na	B5 sin aditivo	14 días
5C14Na	B5+15% en peso de CaCO ₃	14 días
CF42Na	Fibra comercial CEM-FIL	42 días
VE28Na	Fibra de vidrio comercial tipo E	28 días

En todos los casos se ha seguido totalmente el protocolo del tratamiento, es decir, todas las muestras están lavadas con ácido acético 2N.

Tabla 29. Microanálisis promedio MEB/EDX de las fibras tratadas en NaOH 1N a 70°C (en % en peso).

Muestra	2C28Na	514Na	5C14Na	CF42Na	VE28Na
Duración	28 días	14 días	14 días	42 días	28 días
SiO ₂	29.52	14.57	27.65	71.54	55.33
Al ₂ O ₃	5.57	0.40	3.55	-	6.79
Fe ₂ O ₃ *	34.69	64.60	37.33	1.34	0.89
MgO	3.71	2.56	2.46	-	-
CaO	25.73	17.83	27.80	25.37	35.81
Na ₂ O	-	-	0.03	1.56	0.82
K ₂ O	0.78	0.04	1.17	0.19	0.35

* Fe total.

En la **tabla 29** se recogen los resultados del microanálisis promedio realizado por MEB/EDXa esas muestras. Comparando estas composiciones con las de las fibras sin tratar (**tabla 19**), se aprecia en las muestras experimentales una drástica disminución del contenido en los constituyentes esenciales de los vidrios de aluminio-silicatos, esto es: SiO₂, Al₂O₃ y Na₂O,

acompañada de un espectacular aumento del Fe_2O_3 , de forma análoga a como ocurría en el tratamiento de 4 días (apartado anterior). El contenido en CaO es similar al de las fibras originales, influenciado por el lavado con acético. El enriquecimiento superficial en Fe es muy acusado para la fibra obtenida del basalto B5 sin aditivos (**514Na**), que, por otra parte, sufre el mayor deterioro superficial por la pérdida de Si, Al y Na de las tres fibras experimentales analizadas. El empobrecimiento en estos elementos es similar para las muestras con aditivo (**5C14Na y 2C28Na**).

Respecto a las fibras comerciales, la resistente a los álcalis (**CF42Na**) exhibe una pérdida casi total de Na, K y Al en superficie, manteniéndose el contenido en Si; en este caso se detecta Ca, circunstancia de difícil explicación dado que no es un componente de la fibra ni del agente atacante (NaOH). Para la fibra de vidrio tipo E (muestra **VE28Na**) el contenido en Si y Al desciende ligeramente respecto de la composición original, mientras que en el resto se mantiene sin variación. No aparece el boro en estos análisis ya que la técnica EDX no permite la detección de elementos de nº atómico mayor o igual que el sodio.

En la **lámina 7** se pueden apreciar diferentes aspectos al MEB de las cinco muestras seleccionadas. La **fibra 5**, tras 14 días de tratamiento, está fuertemente corroída, presentando una capa de corrosión de unas 5 Fm de grosor, surcada por grietas anulares separadas unas 25 Fm entre sí (**fotos A y B**). Un detalle de la superficie nos revela su aspecto granular y la presencia de numerosas microgrietas (**foto C**). La fibra del mismo basalto, pero con adición de CaCO_3 (**5C**), presenta igualmente tras 14 días de tratamiento, un grado de corrosión considerable, pero no tan intenso como en el caso anterior. En la sección de fractura (**foto D**) se aprecian poros, no sólo en la capa superficial, sino también en el interior. La superficie de la fibra (**foto E**) es microporosa y con numerosas grietas, pero sin el aspecto granular de la muestra 5. La fibra obtenida de la roca B2 con CaCO_3 (**2C**), es la que presenta menos síntomas de corrosión de las tres muestras experimentales analizadas, a pesar de estar tratada el doble de tiempo (28 días). La profundidad de corrosión es de unas 2-3 Fm (**foto G**) y la superficie es menos porosa que para las fibras del basalto B5, pero con numerosas grietas más abiertas y largas (**foto H**). Respecto a las muestras comerciales, la **fibra CF**, de acuerdo con su carácter resistente a los álcalis, posee la superficie menos corroída de las cinco muestras estudiadas, incluso a los 42 días. Aún así aparecen efectos del ataque, como grietas anulares, al igual que en la fibra 5, en este caso separadas unas 10 Fm (**foto F**). La fibra de vidrio tipo E (**VE**) tras 28 días está altamente deteriorada. Se puede observar en la **micrografía I** como la sección de fractura prácticamente está hueca, y las grietas anulares, en este caso separadas tan sólo 5 Fm, están muy abiertas.

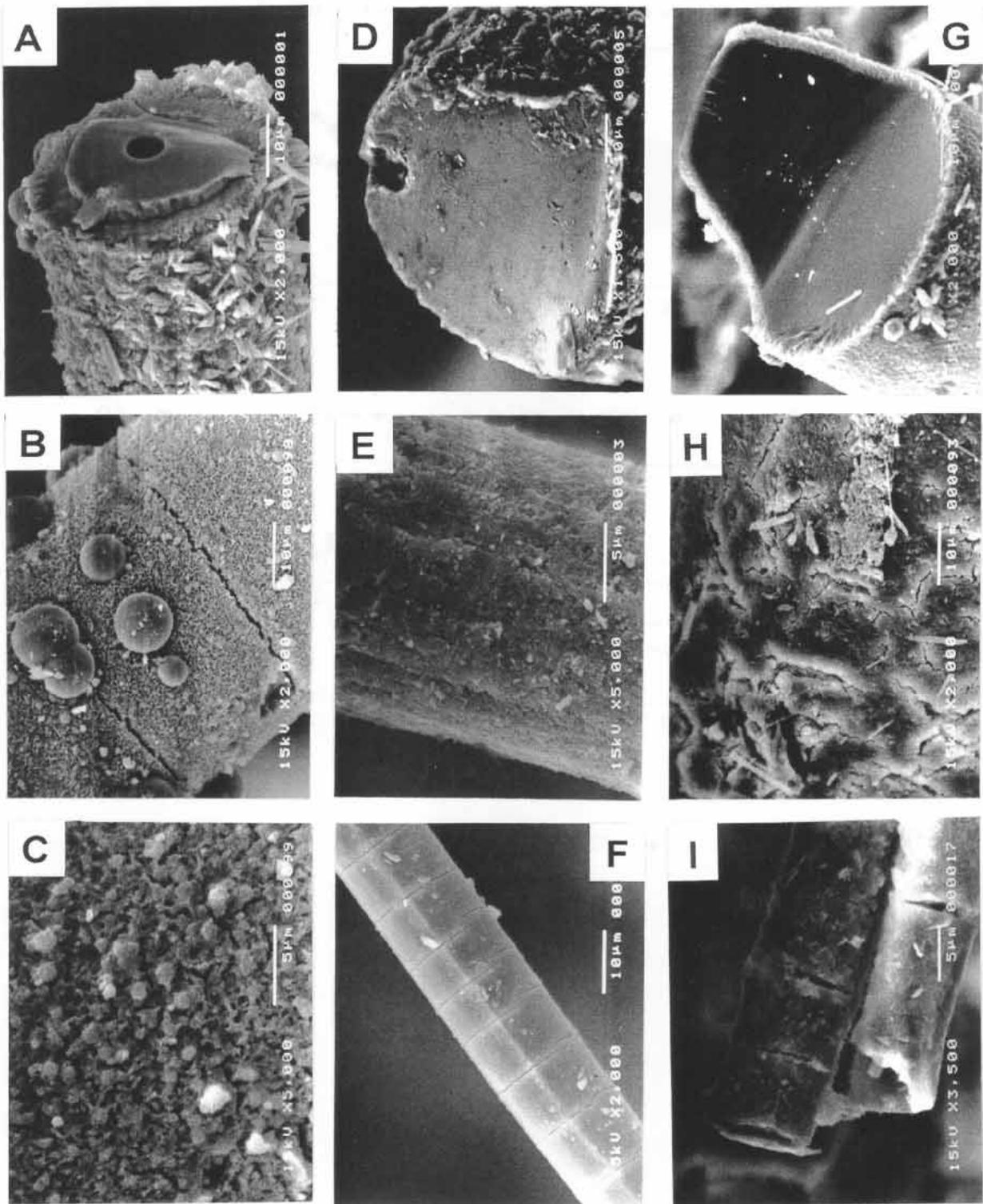


Lámina 7. Micrografías MEB de las fibras tratadas con NaOH 1N a 70 °C durante tiempos prolongados.
Fotos A, B y C.-Diferentes detalles de la fibra 5 tras 14 días de lixiviación.
Fotos D y E.-Fibra 5C tras 14 días. Foto F.-Fibra CEM-FIL tras 42 días.
Fotos G y H.-Fibra 2C tras 28 días. Foto I.-Fibra de vidrio tipo E tras 28 días.

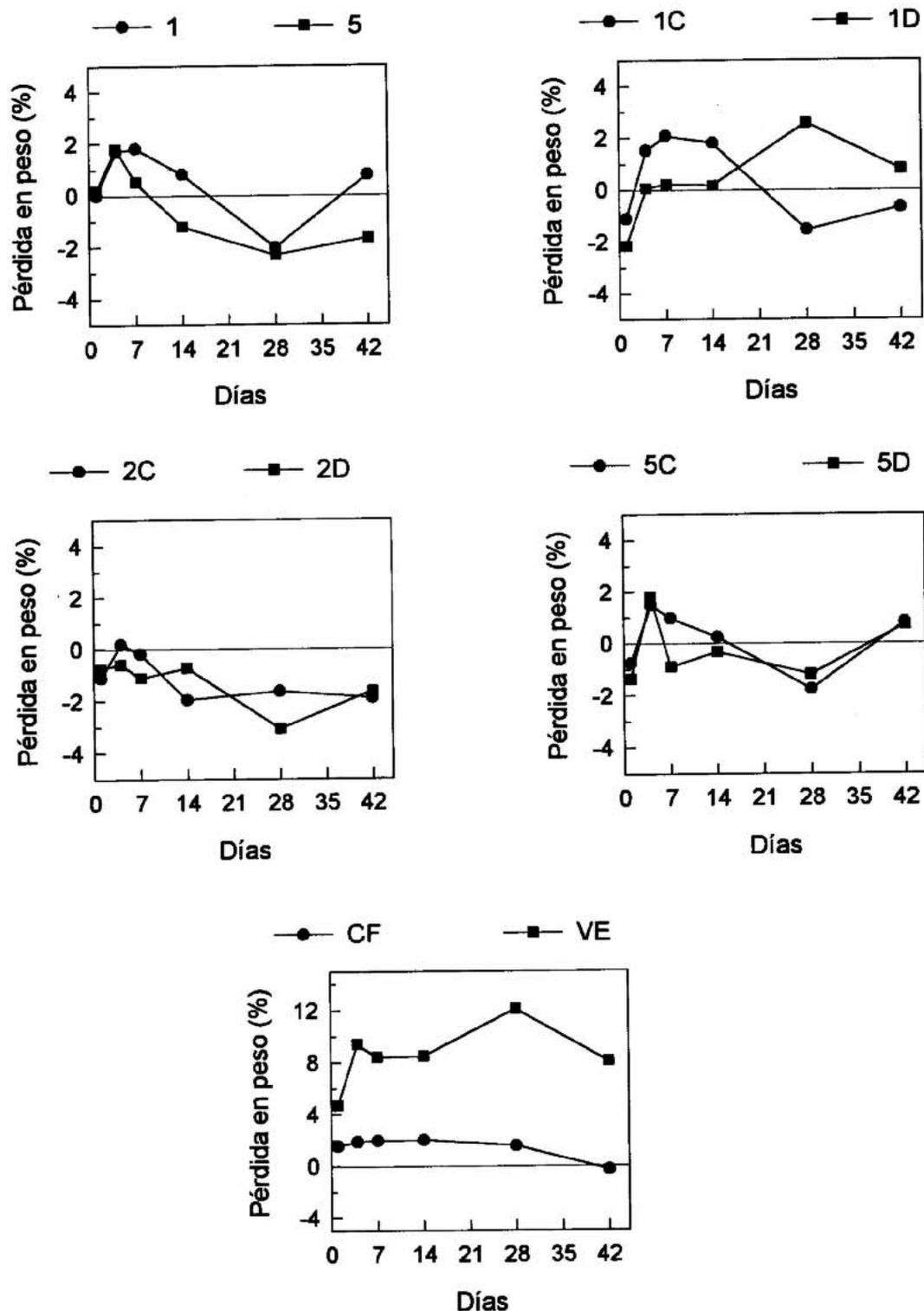


Figura 51. Variación de la pérdida en peso con los días de tratamiento en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. a 70°C .

5.2. TRATAMIENTO CON Ca(OH)₂ saturado.

5.2.1. Pérdida en peso.

En la **figura 51** se representa gráficamente la pérdida en peso de las muestras, en función de la duración del tratamiento. Los valores numéricos se recogen en la **tabla 30**.

Tabla 30. Pérdida en peso en % de las muestras tratadas en Ca(OH)₂ saturado a 70°C.

Días	1	1C	1D	2C	2D	5	5C	5D	CF	VE
1	-0.01	-1.11	-2.16	-1.12	-0.76	0.19	-0.76	-1.35	1.58	4.72
4	1.69	1.53	0.06	0.20	-0.59	1.81	1.49	1.82	1.90	9.42
7	1.82	2.08	0.24	-0.18	-1.10	0.53	0.99	-0.89	1.99	8.39
14	0.82	1.82	0.18	-1.92	-0.73	-1.21	0.26	-0.32	2.02	8.49
28	-2.02	-1.54	2.57	-1.65	-3.08	-2.30	-1.76	-1.20	1.58	12.07
42	0.77	-0.68	0.81	-1.91	-1.65	-1.66	0.81	0.72	-0.31	8.04

En este caso el comportamiento no es tan claro como en el tratamiento con NaOH. La combinación de fenómenos de pérdida y ganancia en peso lleva a resultados dispares entre las muestras. Para **las fibras de las series B1 y B5** se observa inicialmente una pérdida de peso hasta los 7-14 días de tratamiento, tras los cuales se convierte en ganancia en peso, para finalizar, a los 42 días, prácticamente al 0% de pérdida. Hemos de destacar que para 1 día de tratamiento, las muestras presentan ya pérdidas (en torno al 2% en peso), salvo las obtenidas a partir del basalto original (sin aditivos). Las **fibras de la serie B2** presentan una ganancia gradual en peso desde los primeros días de tratamiento, que a 42 días está un poco por debajo de -2%. Hay que resaltar que, por las propias características del experimento, esta ganancia puede deberse tanto a precipitados en la superficie de la fibra como en la solución. Respecto a **las fibras comerciales**, VE se desmarca claramente de los comportamientos observados, con una pérdida en peso creciente con la duración de la exposición al medio alcalino, alcanzando los valores más altos de todos los determinados: 12.07% a los 28 días. La muestra CF destaca por su baja pérdida, que aumenta ligeramente hasta los 14 días (2.02%) para luego disminuir e incluso tomar valores negativos a los 42 días (-0.31%).

5.2.2. Análisis químico de las soluciones de lavado.

En las **figuras 52 a 55** se representa el contenido en Si, Al, Fe y Na+K de las soluciones recogidas tras lavar, las fibras tratadas, con H₂O y, posteriormente, con ácido acético 2N. Como en el tratamiento anterior, no se incluye el contenido en Mg, pues los valores detectados son muy bajos (<0.5 mg/g de muestra); así mismo se omiten los resultados para las fibras de la serie B1 y la muestra 2D, pues son similares a los de la serie B5 y la muestra 2C respectivamente.

La tendencia observada para los diferentes elementos es similar en todas las fibras experimentales, independientemente de su composición. El contenido en las soluciones de lavado se estabiliza tras 4 días de tratamiento para las fibras derivadas de B5 (5, 5C y 5D), y tras 7 días para las obtenidas de B2 con CaCO₃. Respecto a **los valores**, los más bajos son para la muestra 5; para 5C y 5D están en el mismo orden entre ellas, sin detectarse tendencias diferentes como en el tratamiento con NaOH. Para la fibra 2C el incremento en la cantidad de elementos cedidos es más suave que para las muestras de la serie B5, tomando un valor constante a los 7 días, del mismo orden que para 5C y 5D. La fibra de vidrio tipo E (VE) sigue demostrando su vulnerabilidad a los álcalis, detectándose altas cantidades de Si en los lavados con ácido acético, y una tendencia creciente con el tiempo para todos los elementos, si bien es más acusada en las primeras etapas (hasta 7 días). La fibra comercial CEM-FIL, por el contrario, cede muy poco Si y álcalis, y sólo tras 28 días se detectan cantidades apreciables, aunque eso sí, con un crecimiento espectacular.

Los álcalis, como en el caso del tratamiento con NaOH 1N, se detectan sólo en los lavados directos, es decir, pasan a la solución de ataque. El resto de elementos analizados: Si, Al, Fe y Mg, se detectan exclusivamente en los filtrados resultantes del lavado con ácido acético, prueba de que se encuentran en la superficie de las fibras o en precipitados en la solución.

Atendiendo de nuevo a las tendencias, las fibras experimentales presentan señales de detener el ataque alcalino, Ca(OH)₂ en este caso, mientras que las comerciales, incluso la resistente a los álcalis, liberan sus componentes cada vez en mayor cantidad, lo que hace suponer una degradación progresiva de su estructura. Así pues, en principio, las fibras experimentales, sobre todo las muestras de B1 y B5 sin aditivos, presentan una resistencia alcalina aceptable.

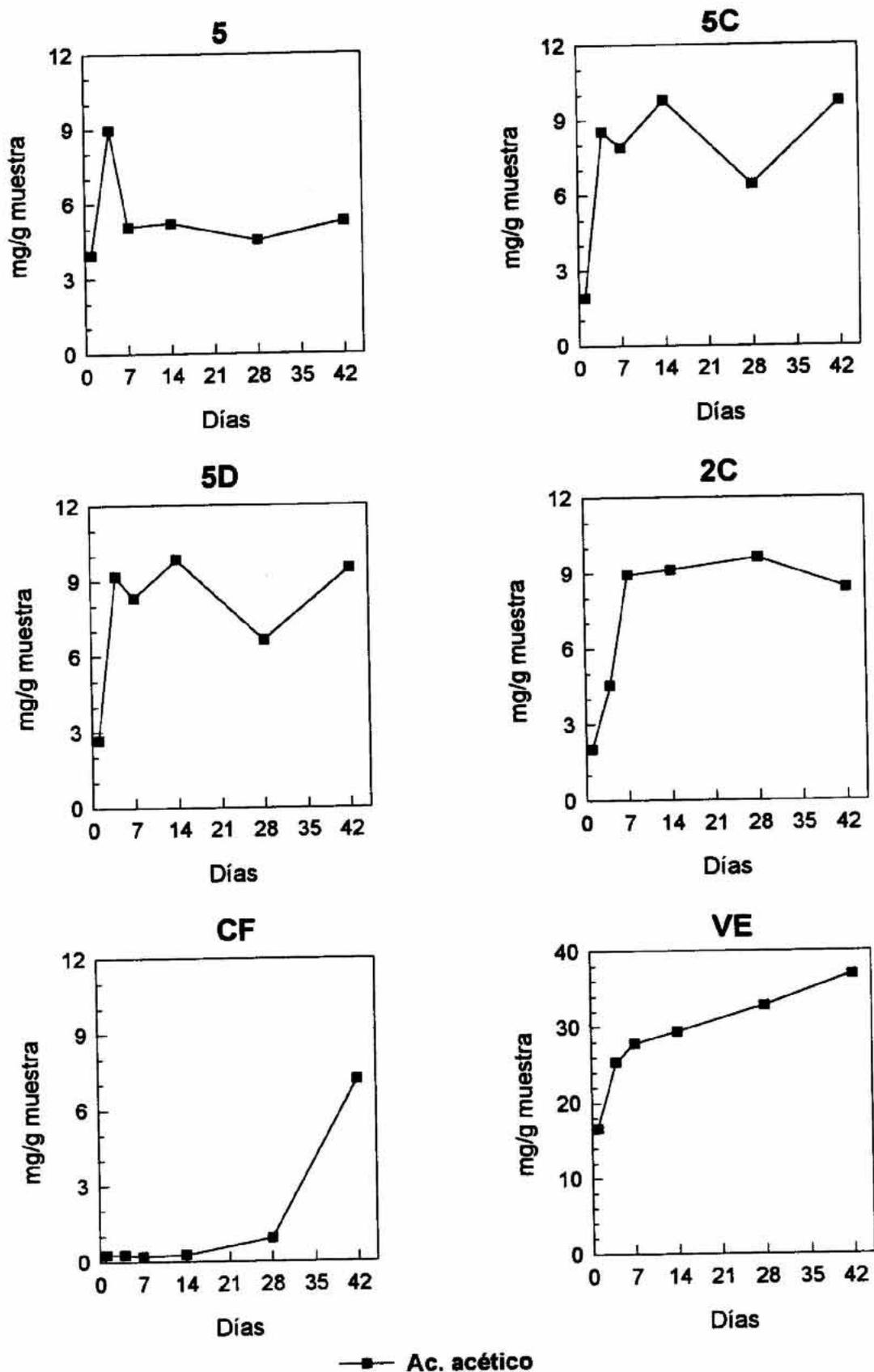


Figura 52. Contenido en Si (en mg/g de muestra) de los filtrados tras lavar con ácido acético 2N. No se detecta en los directos. Tratamiento $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. a 70°C .

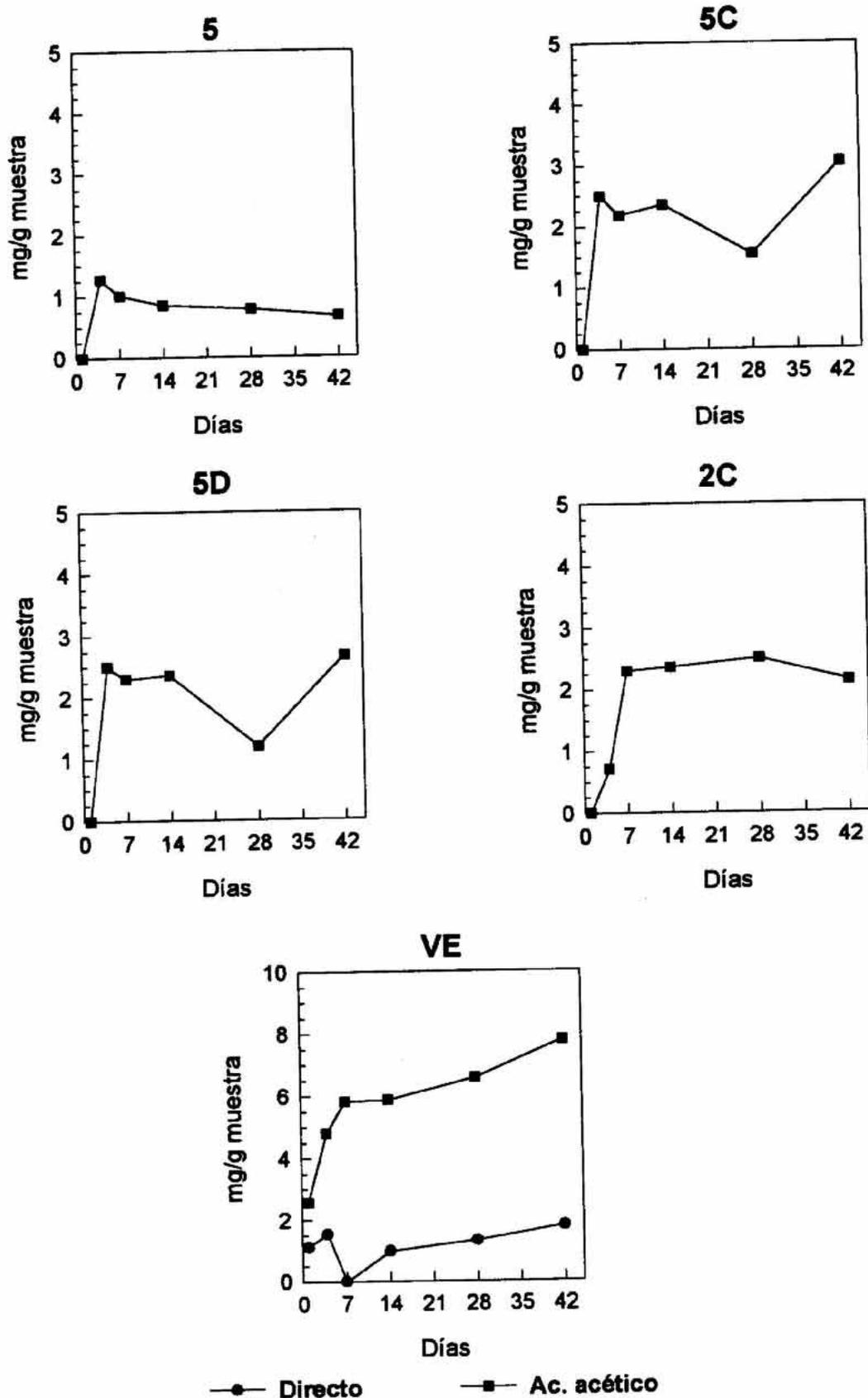


Figura 53. Contenido en Al (en mg/g de muestra) de los filtrados directos y tras lavar con ácido acético 2N. En los directos sólo se detecta para la muestra VE. Tratamiento $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. a 70°C

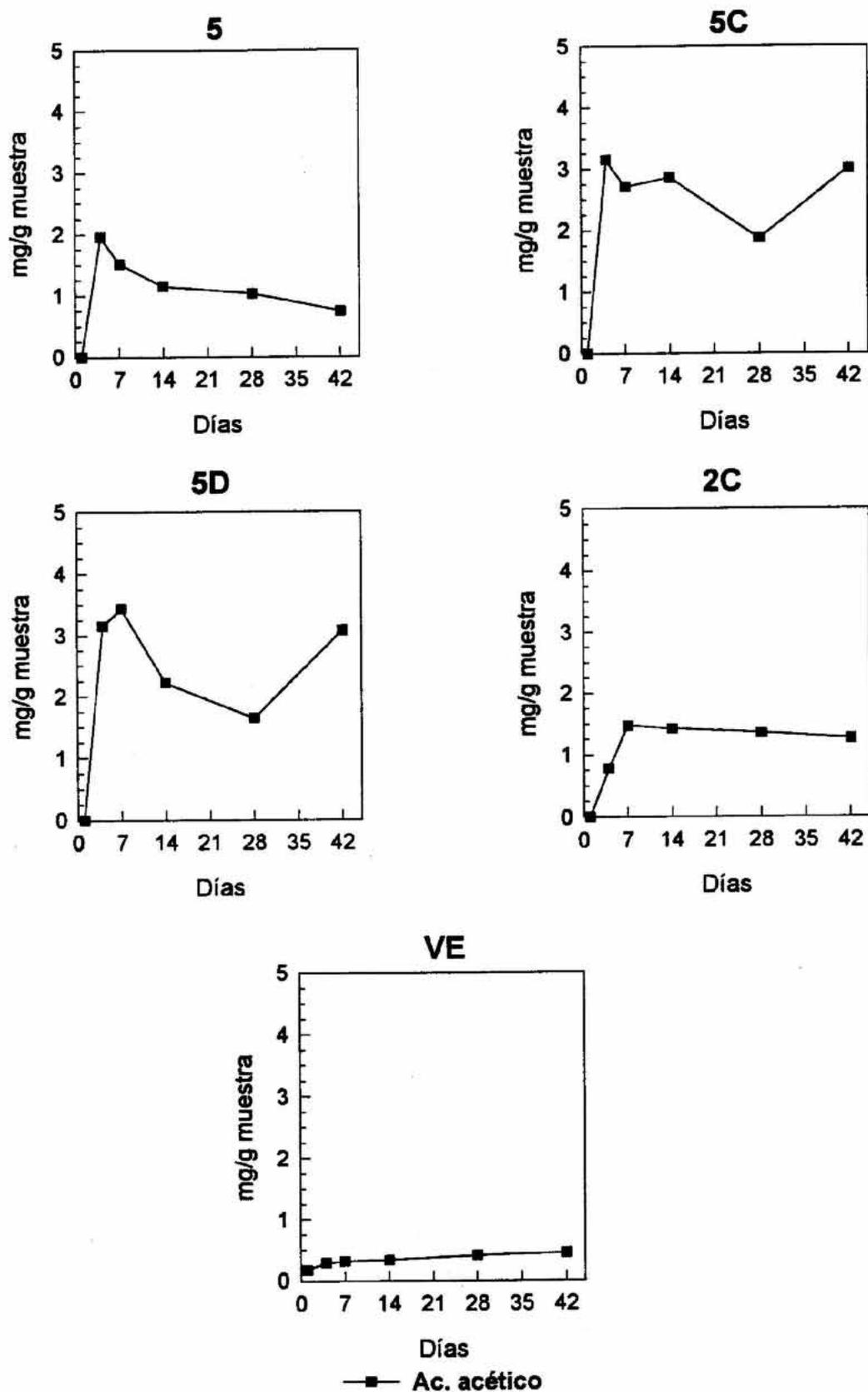


Figura 54. Contenido en Fe (en mg/g de muestra) de los filtrados tras lavar con ácido acético 2N. No se detecta en los lavados directos de ninguna muestra. Tratamiento $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. a 70°C .

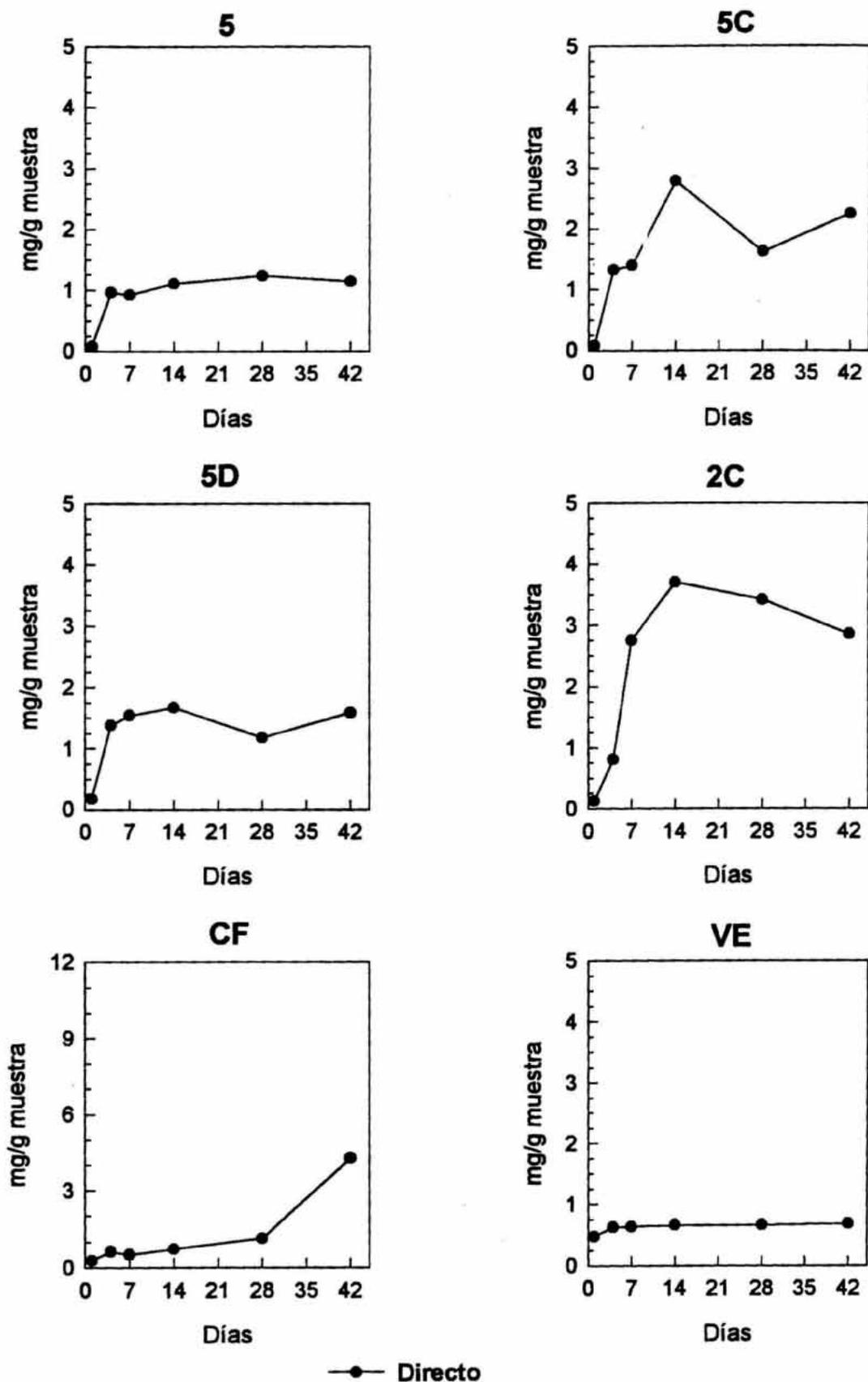


Figura 55. Contenido en Na+K (en mg/g de muestra) de los filtrados directos.
 No se detectan en los lavados con ac. acético 2N. Tratamiento Ca(OH)₂ sat. a 70°C.

Diversos autores han realizado experimentos similares, tratando fibras de basalto en disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *SCARINCI et al., 1984*, han ensayado diversos tipos de fibras en esta solución a 60°C , entre ellas una de basalto de composición muy similar a nuestras muestras 1 y 5. Tras 8 días de tratamiento la pérdida en peso por unidad de superficie es $23.9 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$, valor aceptable, que está entre los mejores respecto a las otras fibras ensayadas. Pero tras 28 días de tratamiento, sufre un fuerte incremento y se sitúa en $129.8 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$, convirtiéndose en uno de los casos más desfavorables entre los ensayados. El análisis químico de los filtrados sólo se realiza tras 8 días de tratamiento, con los resultados que se muestran en la **tabla 31**, que incluye, a título comparativo, las fibras experimentales 1 y 5 tras 7 días de tratamiento.

Tabla 31. Análisis químico de los filtrados obtenido por *Scarinci et al., 1984*, (tratamiento en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. 60°C 8d), comparado con las muestras experimentales 1 y 5 (idem pero a 70°C y 7d), en mg/g de muestra.

Fibra		Si	Al	Fe	Na
Basáltica <i>Scarinci et al.</i>	Directo	0.99	0.25	-	1.33
	Ac. acético	2.66	0.84	1.17	0.56
Experimental 1 (7d)	Directo	-	-	-	0.87
	Ac. acético	7.26	2.11	2.82	-
Experimental 5 (7d)	Directo	-	-	-	0.65
	Ac. acético	5.07	1.01	1.52	-

Como se puede observar, para estos autores el Si, Al y Fe también aparecen mayoritariamente en los lavados con ácido acético, mientras que el Na aparece fundamentalmente en los lavados directos. Los contenidos son sensiblemente más bajos que en nuestro caso, salvo para el sodio.

WOJNAROVITS y FODOR, 1991, tratando la misma muestra que se mencionó en el apartado 5.1.2., esta vez con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado a 70°C , describe el comportamiento con el tiempo y se puede apreciar que el contenido de material disuelto se estabiliza tras 20 días de tratamiento en torno a los siguientes valores, en mg/g de muestra:

Si: 0.19

Al: 0.38

Na+K: 5.29

El bajo contenido en Si y Al se explica porque estos autores no citan en su trabajo el lavado de las fibras con ácido acético tras el tratamiento, por lo que se entiende que analizan los filtrados directos. Destaca el alto contenido en álcalis, muy superior a lo detectado en nuestras muestras experimentales. Es necesario resaltar que en ese estudio se describe la tendencia a hacerse constante el contenido de elementos cedidos por la fibra, indicativa de que se detiene el ataque alcalino; esta tendencia aparece en nuestro caso tras 7-14 días de tratamiento en lugar de los 20 descritos por *Wojnarovits y Fodor*.

5.2.3. Estudio superficial de las fibras mediante XPS.

Como en el caso del NaOH 1N, se analizaron por XPS las fibras 1C, 2C y 5D tratadas durante 4 días. En las **figuras 56 a 58** se representan las gráficas obtenidas para los niveles Ca2p, Si2p y Al2p, tanto para las muestras sin lavar (curva inferior), como para las lavadas con ácido acético 2N (curva superior).

Se observa igualmente una fuerte disminución de la señal del Ca2p como efecto del lavado con ácido, aunque sin llegar a desaparecer totalmente. Entre las muestras sin lavar, la intensidad de esta transición es sensiblemente superior para las que contienen CaCO₃ en su formulación (1C y 2C) que para la que contiene CaMg(CO₃)₂ (muestra 5D). El nivel Si2p, por su parte, aumenta de intensidad en las muestras 1C y 2C lavadas con ácido (respecto de las no lavadas) mientras que para 5D disminuye en intensidad. El nivel de energía Al2p, que se aprecia mejor que para el tratamiento con NaOH, es ligeramente superior para las muestras 2C y 5D tras lavar con ácido acético, y, sin embargo, disminuye para la muestra 1C tras ese lavado.

Estos datos revelan que en esta ocasión también se forma una capa rica en calcio sobre la superficie de las fibras, que es eliminada por efecto del lavado con ácido.

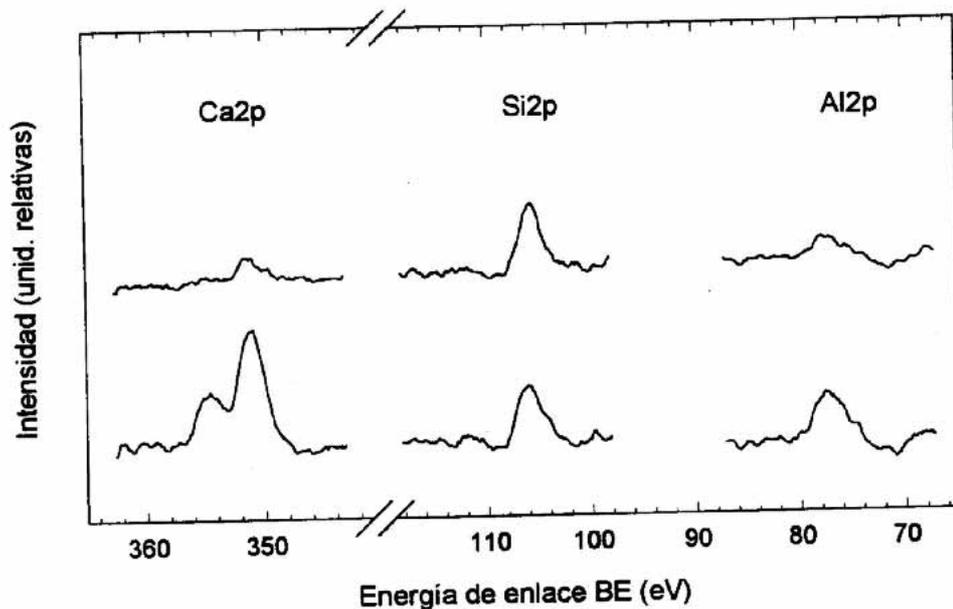


Figura 56. Espectros XPS para las regiones Ca2p, Si2p y Al2p de la muestra 1C tratada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. 4 días, sin lavar (gráficas inferiores) y lavada (gráficas superiores) con ácido acético 2N.

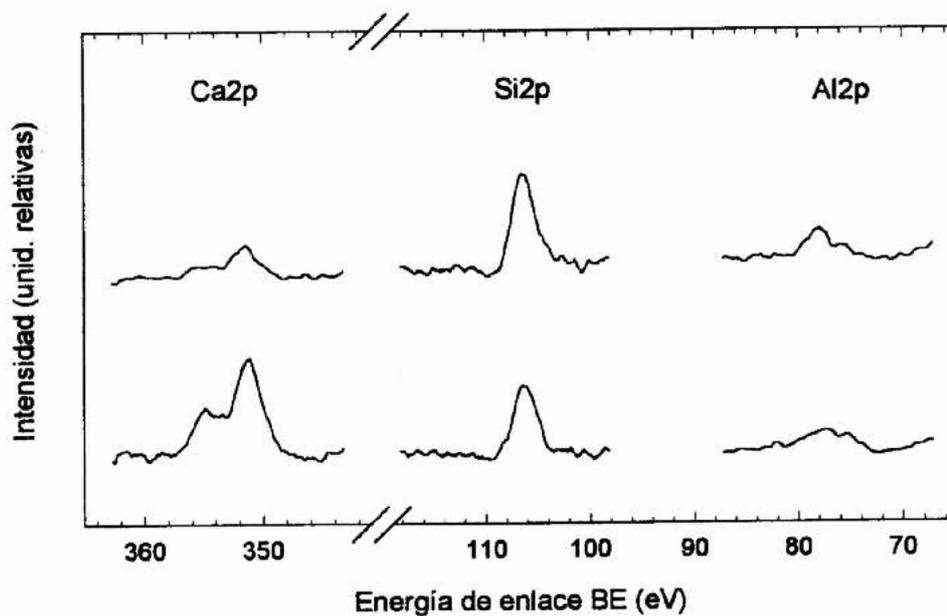


Figura 57. Espectros XPS para las regiones Ca2p, Si2p y Al2p de la muestra 2C tratada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. 4 días, sin lavar (gráficas inferiores) y lavadas con ácido acético 2N (gráficas superiores).

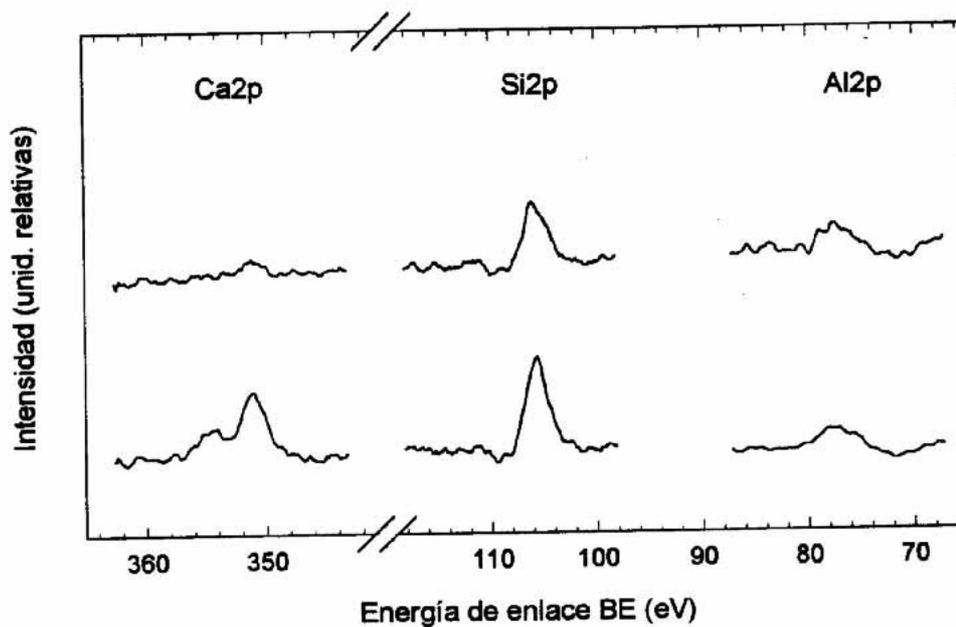


Figura 58. Espectros XPS para las regiones Ca2p, Si2p y Al2p de la muestra 5D tratada en Ca(OH)_2 sat. 4 días, sin lavar (gráficas inferiores) y lavada (gráficas superiores) con ácido acético 2N.

5.2.4. Caracterización por MEB/EDX.

5.2.4.1. Efecto del lavado con ácido acético.

Al igual que para el ataque con NaOH 1N, las fibras 2C y 5D se trataron por duplicado en Ca(OH)₂ saturado durante 4 días, lavando cada muestra únicamente con H₂O (Muestras "A") y la réplica además con ácido acético 2N (muestras "B"). Los resultados del microanálisis promedio realizado por MEB/EDX para las cuatro muestras se recogen en la **tabla 32** junto a la composición de las fibras sin tratar (de la **tabla 19**).

Tabla 32. Microanálisis promedio MEB/EDX de las fibras 2C y 5D sin lavar y lavadas con ácido acético 2N tras 4 días de tratamiento en Ca(OH)₂ sat. a 70°C (en % en peso). Se incluyen también las composiciones de las fibras sin tratar (de la tabla19).

Muestra*	2C	2C4Ca-A	2C4Ca-B	5D	5D4Ca-A	5D4Ca-B
Lavado	sin tratar	H ₂ O	ac. acético	sin tratar	H ₂ O	ac. acéti-
SiO ₂	44.79	20.82	36.79	44.05	33.23	33.76
Al ₂ O ₃	19.75	3.41	9.47	18.35	5.79	8.78
Fe ₂ O ₃ **	8.20	26.82	20.71	12.84	30.45	29.59
MgO	3.26	0.18	0.39	0.44	2.68	2.45
CaO	16.41	48.00	29.78	12.51	26.28	23.28
Na ₂ O	5.60	0.08	0.49	3.78	0.16	0.03
K ₂ O	1.50	0.68	2.37	1.29	1.42	2.11

* Se emplea la nomenclatura citada en la página 123.

** Fe total.

Análogamente al tratamiento con NaOH, se observa un empobrecimiento superficial en SiO₂, Al₂O₃ y Na₂O de las fibras atacadas frente a las originales, si bien es menos drástico. El contenido en CaO aumenta, y el de Fe₂O₃ lo hace de forma espectacular. Para la fibra 2C, el lavado con ácido acético supone una notable disminución del contenido en CaO, respecto del lavado exclusivamente con H₂O, y el Fe₂O₃ también decrece mientras aumentan el Si₂O y el Al₂O₃. Para la muestra 5D estos cambios no son tan marcados, y el contenido de los diferentes óxidos analizados se mantiene prácticamente igual entre los dos lavados. Sin embargo, por XPS se detecta un descenso en el contenido en Ca para las dos muestras.

Comparando estos resultados para los dos ataques alcalinos realizados, se observa una lixiviación mayor de Si_2O , Al_2O_3 y Na_2O para el caso de NaOH , indicativa de la mayor intensidad de este tratamiento.

Respecto al estudio microestructural por MEB, la superficie de la **fibra 2C** resultante de lavar sólo con H_2O es muy heterogénea, con numerosos productos de deposición (**lámina 8 fotos A y C**), que desaparecen al lavar con ácido acético, quedando homogénea y recubierta de una especie de escamas (**fotos B y D**). Para la otra muestra analizada (**5D**), la superficie lavada con H_2O no está tan alterada (**foto E**). Tras lavar con acético el aspecto cambia notablemente, dando paso a una superficie de cierta rugosidad (**foto F**). Es de destacar para esta muestra (**5D**) que la cara de fractura es muy lisa, independientemente del tipo de lavado. En la muestra lavada con H_2O se aprecian líneas de fractura en la zona inferior de la sección de fractura de la fibra (**foto E**), junto a una "zona de espejo" bastante amplia (*RINCÓN y CAPEL, 1989*).

En contraste con el tratamiento con NaOH , la profundidad de la superficie atacada es prácticamente nula, limitándose a la capa inmediatamente exterior de las fibras. No en vano, **el efecto del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es menos intenso que el del NaOH** , y menor aún para cortos tiempos de tratamiento (4 días). Por otra parte, la morfología superficial resultante del lavado con ácido acético es diferente dependiendo del agente alcalino: para el NaOH se obtienen superficies microporosas, mientras para el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la superficie tratada tiene un aspecto homogéneo y compacto, recubierto por escamas, posiblemente por la formación de precipitados de silicatos cálcicos.

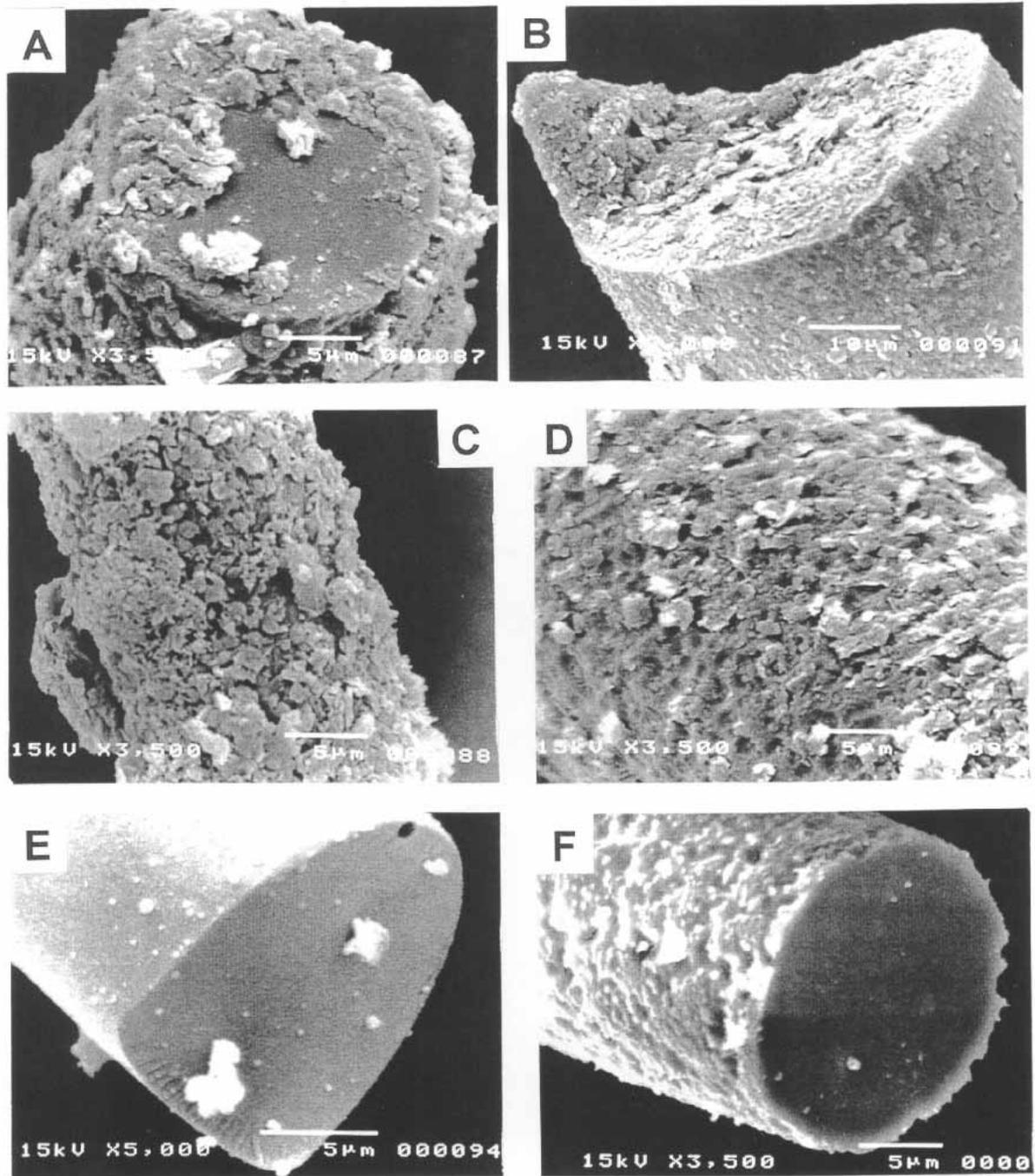


Lámina 8. Micrografías MEB de las fibras tratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado, a $70\text{ }^\circ\text{C}$, tras 4 días.

Columna izquierda: lavadas sólo con H_2O . **Columna derecha:** lavadas con ácido acético 2N.
Fotos A y B.-Fibra 2C, sección de fractura. **Fotos C y D.**-Fibra 2C, superficie.

Fotos E y F.-Fibra 5D, sección de fractura.

5.2.4.2. Efecto del tratamiento para tiempos prolongados.

Se seleccionaron cinco muestras para investigar los efectos del tratamiento para tiempos prolongados, en este caso en Ca(OH)_2 saturado a 70°C , todas lavadas con ácido acético 2N (además de H_2O) al concluir el ataque, según se recoge en el siguiente cuadro:

Muestra	Composición de la fibra	Tiempo de tratamiento en Ca(OH)_2 sat. a 70°C
2C28Ca	B2+20% en peso de CaCO_3	28 días
528Ca	B5 sin aditivo	28 días
5C28Ca	B5+15% en peso de CaCO_3	28 días
CF42Ca	Fibra comercial CEM-FIL	42 días
VE28Ca	Fibra de vidrio comercial tipo E	28 días

Los resultados del microanálisis promedio se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 33. Microanálisis promedio MEB/EDX de las fibras tratadas en Ca(OH)_2 sat. a 70°C (en % en peso).

Muestra	2C28Ca	528Ca	5C28Ca	CF42Ca	VE28Ca
Duración (días)	28	28	28	42	28
SiO_2	31.64	36.38	32.97	58.77	46.57
Al_2O_3	11.24	10.26	9.95	-	6.52
Fe_2O_3^*	18.61	28.88	24.69	27.47	0.62
MgO	1.06	1.92	1.89	-	-
CaO	35.56	20.80	28.71	10.00	45.20
Na_2O	0.85	0.34	0.15	3.57	0.04
K_2O	1.05	1.41	1.64	0.20	1.05

* Expresado como Fe total.

Como en el tratamiento con NaOH, el contenido superficial en SiO_2 , Al_2O_3 y Na_2O de las fibras experimentales analizadas disminuye respecto al de las fibras sin tratar, si bien en menor medida, especialmente para las fibras del basalto B5. La presencia de Fe_2O_3 se incrementa, pero

también en menor medida que si el agente alcalino es NaOH, mientras que el contenido en CaO aumenta notablemente al estar presente en la solución de ataque. La situación para las tres fibras experimentales es similar, salvo el mayor contenido en CaO para la fibra de B2 (2C), por ser más abundante el Ca en la composición de la fibra sin tratar con respecto a las fibras de B5. En el caso de las fibras comerciales, las fibras tipo E (VE) tienen una composición, tras 28 días expuestas al Ca(OH)_2 , similar a las tratadas con NaOH, pero con mayor contenido de CaO, y en las fibras CEM-FIL (CF) se registra un fenómeno extraño al incrementarse inusual y espectacularmente el contenido en Fe.

Las micrografías MEB muestran el grado de corrosión para estas cinco fibras tratadas con Ca(OH)_2 (**lámina 9**). Tras 28 días de tratamiento, la fibra obtenida de B2 con CaCO_3 (**2C28Ca**) mantiene su integridad, pero con una superficie microporosa interconectada muy homogénea (**foto A**), que se extiende incluso a la cara de fractura (posiblemente porque ya estaba fracturada antes del tratamiento). Para la obtenida del basalto B5 sin aditivos, tras los mismos días de tratamiento (**528Ca**), presenta un aspecto similar al anterior, pero en la sección de fractura hay zonas sin alterar (**fotos B y C**). Al añadir CaCO_3 a B5, las fibras resultantes (**5C28Ca**) presentan una textura superficial similar tras el mismo tiempo de ataque, aunque la corrosión ha sido más intensa (**fotos D y G**). En ambos casos, las fibras obtenidas a partir de B5 contienen en superficie microcristales redondeados que se deben corresponder con silicatos de Ca y/o Fe, si tenemos en cuenta los resultados del microanálisis por EDX, formados por efecto de la corrosión alcalina.

Las fibras comerciales **CEM-FIL** (**fotos E y H**) y **tipo E** (**fotos F y I**) tienen, igualmente, síntomas claros de corrosión en superficie, en contraste con una sección de fractura vítrea sin alterar. La superficie de la fibra CF tratada durante 42 días es marcadamente heterogénea pero sin porosidad, mientras que para VE tiene un aspecto granular (a 28 días).

Comparando con el tratamiento con NaOH (**lámina 7**), para las fibras experimentales el aspecto superficial es microporoso, similar al de la muestra 2C tras 4 días de tratamiento con NaOH, y con una profundidad de corrosión escasa. No aparecen en ningún caso grietas anulares equiespaciadas, observadas en el tratamiento con NaOH para tiempos prolongados. En general, el ataque por Ca(OH)_2 es más leve que con NaOH, especialmente para las fibras comerciales.

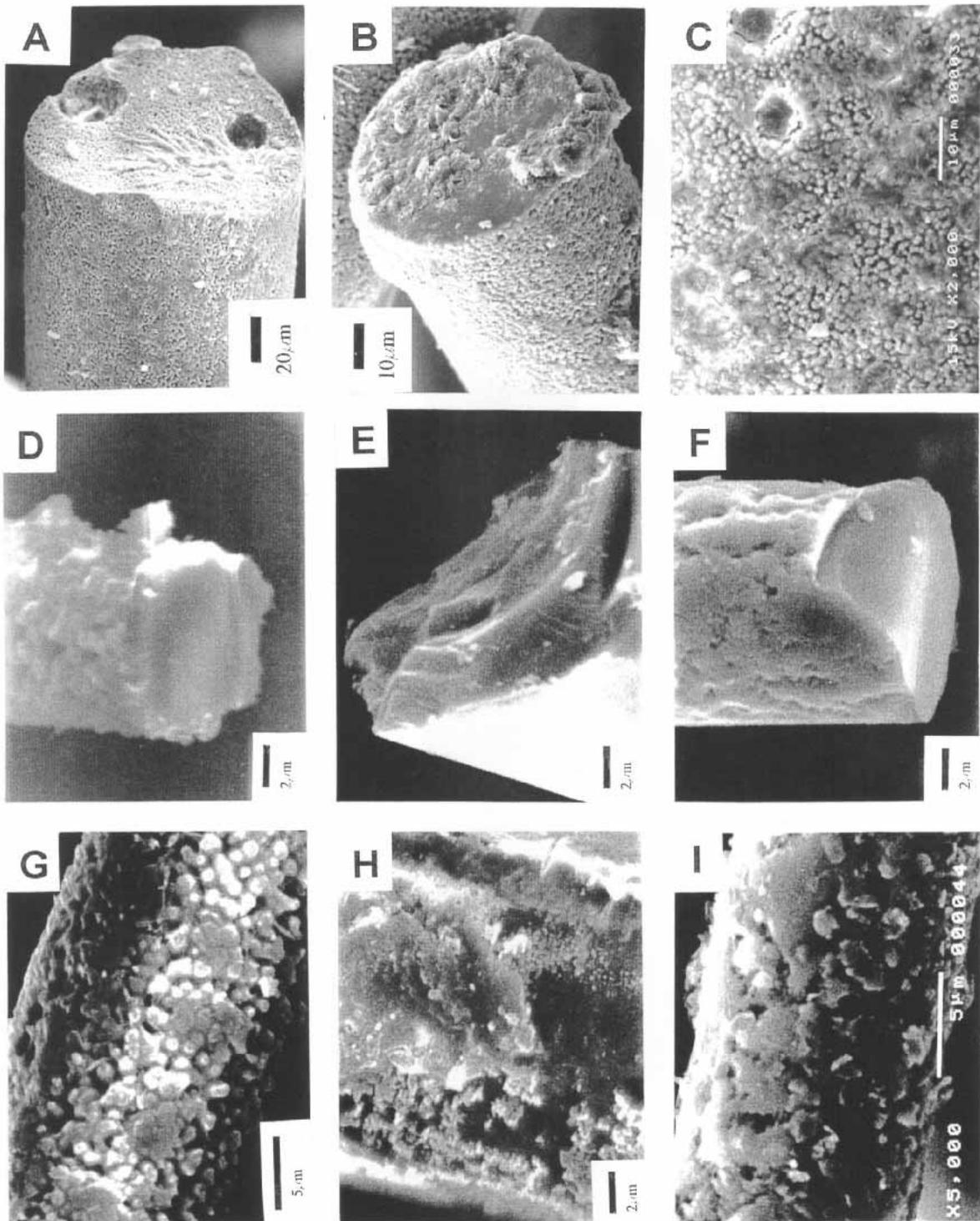


Lámina 9. Micrografías MEB de las fibras tratadas con Ca(OH)_2 sat., a 70°C , tras tiempos prolongados.
Foto A.-Fibra 2C tras 28 días de lixiviado. Fotos B y C.-Fibra 5 tras 28 días.
Fotos D y G.-Fibra 5C tras 28 días. Fotos E y H.-Fibra CEM-FIL tras 42 días.
Fotos F y I.-Fibra de vidrio tipo E tras 28 días.

6. ENSAYOS DE CORROSIÓN ALCALINA CON TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO.

En el apartado anterior se ha estudiado el comportamiento en medio alcalino de las fibras obtenidas experimentalmente a partir de rocas volcánicas, ensayándolas en disoluciones de NaOH 1N y de Ca(OH)₂ saturado, ambas a 70°C. A grandes rasgos, se pueden distinguir dos tendencias en dicho comportamiento: muestras que sufren un ataque progresivo según aumenta la duración del tratamiento, y muestras que lo detienen tras las primeras etapas (4-7 días). En ambos casos el ataque es efectivo, y las fibras pierden gran cantidad de componentes básicos de la estructura vítrea, como el silicio, el aluminio y el sodio, por lo que sería deseable mejorar por algún medio la resistencia alcalina de estas fibras.

Para ello, la superficie de las fibras tiene una función clave, por ser el soporte donde se produce el fenómeno de corrosión; no cabe duda de que si la superficie es resistente a los álcalis, funcionará como una especie de *coraza* protectora de la fibra. Por otra parte, es de suponer que las capas externas de las fibras tengan un carácter más vítreo que las internas, al haberse enfriado más rápidamente. La experiencia con los materiales vitrocerámicos indica que al cristalizar de manera controlada un vidrio, mediante tratamiento térmico, se mejora notablemente su resistencia al ataque químico, además de otros aspectos como la resistencia mecánica y la dureza (VICENTE-MINGARRO *et al.*, 1993). Cabe esperar, por tanto, que la superficie vítrea que recubre las fibras pueda mejorar dicha resistencia al ataque químico, en concreto alcalino, si adquiere un mayor grado de ordenación estructural.

Esta es la idea que preside el presente apartado: conseguir mejorar la resistencia química de las fibras a altos valores de pH (>12) por cristalización superficial inducida por tratamiento térmico. Ahora bien, como se mencionó en el **apartado 4** sobre los ensayos de tratamiento térmico, si las fibras experimentales se tratan por encima de 700°C durante un tiempo prolongado (4h o más), se consigue una cristalización bastante extendida. Esta desvitrificación conlleva la merma de propiedades mecánicas, e incluso la destrucción de las fibras. Así pues el tratamiento térmico debe ser leve, tanto en temperatura como en tiempo, para minimizar la posible disminución de la resistencia mecánica, y que se vea compensada con la mejora de la resistencia química.

De acuerdo con esto, se trataron a 600°C (en aire) durante 30 y 60 min, dos muestras de fibras seleccionadas entre las dos tendencias mostradas frente al ataque alcalino: la fibra del basalto B5 con CaCO₃ de aditivo (muestra 5C) como ejemplo de ataque progresivo, y la fibra del mismo basalto pero sin aditivos (muestra 5) para la tendencia a ralentizar e incluso detener el ataque. El alcance de este tratamiento térmico se estudió por MEB. Posteriormente se ensayaron, siguiendo el mismo protocolo del apartado anterior, en NaOH 1N y en Ca(OH)₂ saturado, a 70°C en ambos casos. El grado de corrosión de las muestras se estudió a 7, 14 y 28 días de tratamiento, mediante el análisis químico de las soluciones de lavado y por el estudio microestructural y microanalítico de las mismas por MEB/EDX.

6.1. ESTUDIO POR MEB/EDX DEL TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO.

Según se desprende de los resultados del microanálisis MEB/EDX, **tabla 34**, no se aprecia, tras el tratamiento térmico, una diferencia significativa en la composición superficial de las fibras derivadas del basalto B5 con y sin aditivo. Se detectan pequeñas variaciones como la disminución del contenido en silicio para la muestra sin aditivo (**5**), según aumenta el tiempo de tratamiento, y un aumento simultáneo del hierro, calcio y titanio. Las fibras obtenidas con la adición de CaCO_3 (**muestra 5C**) experimentan un efecto contrario para el silicio, cuyo contenido superficial aumenta con el tiempo de tratamiento, mientras que para el hierro disminuye, manteniéndose constantes los demás componentes.

Tabla 34. Microanálisis promedio (en % en peso) MEB/EDX de las fibras 5 y 5C tratadas a 600°C en aire.

Muestra Tiempo de tratamiento	5			5C		
	sin tratar	30´	60´	sin tratar	30´	60´
SiO_2	39.03	35.33	32.66	28.38	31.17	32.13
Al_2O_3	8.73	8.97	7.88	7.09	6.55	7.93
Fe_2O_3	24.49	26.65	28.84	24.57	22.25	19.96
MgO	1.75	1.80	1.68	1.36	1.75	1.43
CaO	17.38	18.19	18.76	29.72	31.01	30.80
Na_2O	0.25	0.21	0.50	0.29	0.23	0.31
K_2O	1.93	2.28	2.12	1.92	1.48	1.82
TiO_2	6.44	6.58	8.01	6.66	5.55	5.61

Sin embargo, entre estos análisis y los realizados por vía química convencional, recogidos en la **tabla 19**, existen notables divergencias. Así, los valores detectados por EDX para el hierro son mucho más elevados que los determinados por vía química; sin embargo, para el aluminio, el magnesio y el sodio dichas cantidades son sensiblemente menores. En la muestra con CaCO_3 , además de lo comentado, la técnica EDX determina un contenido en silicio sensiblemente menor que por vía analítica convencional, debido a la menor eficiencia de detección por parte de este tipo de espectrómetros para este elemento químico. En el caso del calcio, si bien su contenido es

mayor respecto a la muestra sin aditivo, por la aportación del propio aditivo, el valor detectado por EDX es más alto de lo que cabría esperar.

En la **lámina 10** se recogen las micrografías MEB de las fibras sometidas al tratamiento térmico reseñado anteriormente. Así mismo se adjuntan los resultados para las fibras sin tratar, que presentan una superficie lisa sin irregularidades (**fotos A y D**). La fibra del basalto B5 sin aditivos (**muestra 5**) no presenta modificaciones relevantes tras permanecer 30 min a 600°C; sin embargo, si la duración del tratamiento es de 60 min, se puede apreciar la formación de una capa muy fina de cristalización en la superficie de las fibras, tal como se observa en la imagen de fractura (**foto B**). Esta "corteza" de cristalización tiene un espesor menor de 1 Fm, y observada a mayor aumento se distingue la formación de microcristales redondeados con diferente contraste y unas 0.1-0.25 Fm de diámetro (**foto C**).

Para la fibra obtenida de la misma roca de partida (B5) pero con adición de un 15% en peso de CaCO₃ (**muestra 5C**), la situación es muy similar, si bien a los 30 min de tratamiento a 600°C se manifiesta la formación de esa capa de cristalización (**fotos E y F**). Tras 60 min, la cristalización es más evidente (**foto H**) y se puede apreciar en la micrografía a mayores aumentos (**foto I**) una concentración de microcristales más alta que para la muestra tratada a mitad de tiempo (foto F). En ambos casos, el tamaño de estos microcristales es superior que para la fibra sin aditivo (foto C). Así mismo, en la superficie de las bolas de infibrados se observa la formación de "vetas" tras el tratamiento a 60 min (**foto G**), fenómeno que también presenta la muestra 5 y, de forma más evidente, en las fibras tratadas térmicamente para tiempos prolongados (**lámina 5**, fotos C y E, apartado 4.2.). Esto se corresponde con la heterogeneidad de esta cristalización, fruto de la estructura igualmente heterogénea de estos vidrios (basta recordar el aspecto que presentaban por MET, **lámina 3**, apartado 2.2.).

En la sección de fractura de las fibras 5C tratadas durante 30 min a 600°C se ha observado un efecto de fisura longitudinal, perpendicular a esa sección, por la rotura de una burbuja alrededor de la cual se puede apreciar un aumento de la separación de fases o de núcleos/gérmenes de cristalización (**foto E**) (con una tonalidad más clara en la imagen). Esto hace suponer que el alto grado de tensión existente en la matriz vítrea, producido por la incipiente cristalización, da lugar a la propagación de grietas perpendiculares a la cara de fractura, con la textura observada en este caso.

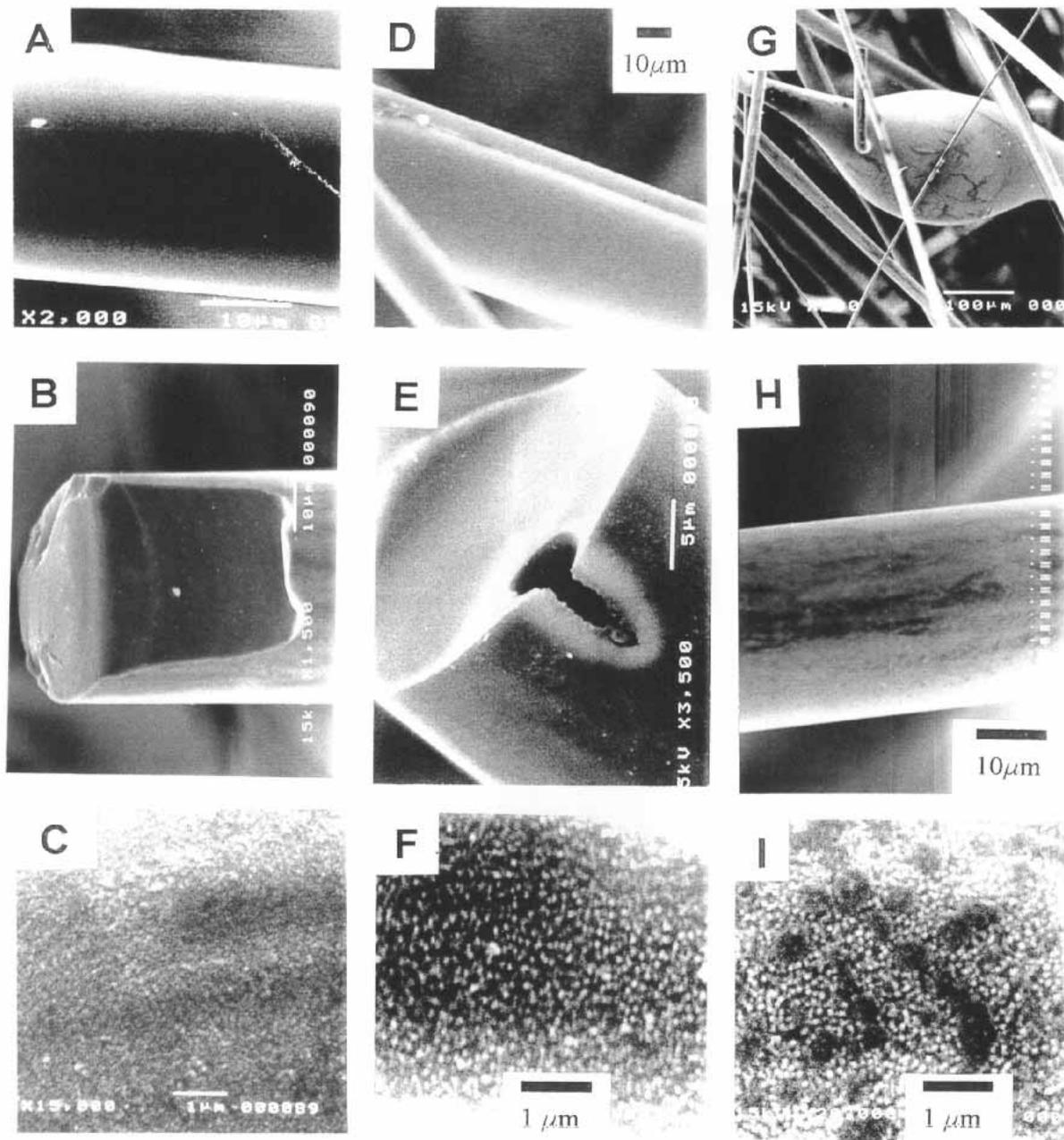


Lámina 10. Micrografías MEB de las fibras con tratamiento térmico breve a 600°C.

Foto A.-Fibra 5 sin tratar.

Fotos B y C.-Fibra 5 tratada 60 min. C es un detalle de la superficie.

Foto D.-Fibra 5C sin tratar.

Fotos E y F.-Fibra 5C tratada 30 min. F es un detalle de la superficie.

Fotos G, H e I.-Fibra 5C tratada 60 min. G muestra el aspecto de un infibrado e I un detalle de la superficie.

6.2. TRATAMIENTO CON NaOH 1N.

6.2.1. Análisis químico de las soluciones de lavado.

En las **figuras 59 y 60** se representa el contenido de los diferentes elementos analizados en las soluciones obtenidas al lavar las fibras con H₂O y ácido acético 2N, tras 7, 14 y 28 días de tratamiento con NaOH 1N a 70°C. El contenido está expresado en mg de elemento por g de muestra. Se registró el pH de la solución en contacto con las fibras al finalizar cada periodo de tratamiento, obteniéndose valores entre 12.0 y 12.3 en todos los casos. A continuación se describen los resultados para cada elemento analizado, estudiando las modificaciones inducidas por el tratamiento térmico previo a 600°C, tanto en las muestras de la serie 5 (obtenidas del basalto B5 sin aditivo), como de la serie 5C (del mismo basalto con carbonato cálcico como aditivo). Se estudiará la concentración de los elementos en las soluciones de lavado, y la pauta seguida por dicha concentración en función del tiempo de exposición a la solución alcalina.

Elemento: Si

SERIE	MODIFICACIONES INDUCIDAS POR EL TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO
5	<p>30 min de cocción.-La tendencia es claramente diferente pues el contenido decrece según aumenta el tiempo de contacto con la solución alcalina. Tras 14 días, la disminución es tan brusca que el contenido a los 28 días es prácticamente nulo. La explicación más factible para este comportamiento anómalo es la precipitación del Si.</p> <p>60 min de cocción.-El contenido es del mismo orden que para la fibra sin tratar, así como la tendencia con la duración del tratamiento alcalino. En ambos casos los valores permanecen prácticamente constantes, en torno a 40-45 mg de Si por g de muestra, en el transcurso del experimento.</p> <p>Para ambos tiempos de cocción, el contenido en las soluciones de lavado con ácido acético a los 28 días es superior respecto a la fibra sin tratar.</p>
5C	<p>Para los dos tiempos de cocción, el contenido en las soluciones de lavado es superior que para la fibra sin tratar, y ligeramente mayor para la tratada 30 min respecto a la de 60 min. En ambos casos, las tendencias son similares a las de la fibra original, es decir, un incremento progresivo según avanza el tratamiento alcalino. De nuevo, la fibra tratada 30 min a 600°C experimenta una drástica disminución de la concentración de Si en la solución de lavado directo (sólo con H₂O) tras 28 días de ataque con NaOH.</p> <p>La presencia de Si en las soluciones de lavado con ácido acético es más alta que para la fibra sin tratar, estando su contenido en el mismo orden que para los lavados directos de aquella.</p>

Elemento: Al

SERIE	MODIFICACIONES INDUCIDAS POR EL TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO
5	El contenido no experimenta variaciones notables, salvo que es ligeramente superior respecto de la muestra sin tratar. Las pautas son igualmente similares: ascendentes en todos los casos.
5C	Los contenidos son superiores a los de las muestras sin tratar, y a su vez mayor para la tratada durante 60 min que a la mitad de tiempo. Las pautas se mantienen ascendentes sin apreciar una variación significativa.

Elemento: Fe

SERIE	MODIFICACIONES INDUCIDAS POR EL TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO
5	<p>30 min de cocción.- La pauta es ascendente, en contraste con la muestra sin tratar para la cual el contenido permanece prácticamente constante. De esta forma, si bien a los 7 días la concentración de Fe en ambos casos es similar (2 mg de Fe/g muestra), a los 28 días para la tratada térmicamente es superior (5 mg de Fe/g muestra).</p> <p>60 min de cocción.- La pauta es similar a la de la muestra sin tratar, pero el contenido se estabiliza en torno a un valor de 5 mg de Fe/g muestra, frente a los 2 mg de Fe/g muestra de la fibra original.</p>
5C	El contenido para las fibras con tratamiento térmico previo es considerablemente superior al de la fibra original y al de las fibras sin aditivo (serie 5). La tendencia es ascendente en contraste con la fibra sin tratar, que estabiliza su contenido en torno a un valor constante, si bien a los 28 días la fibra con 60 min de cocción se aleja de esta pauta al tener un valor similar al de los 14 días de tratamiento.

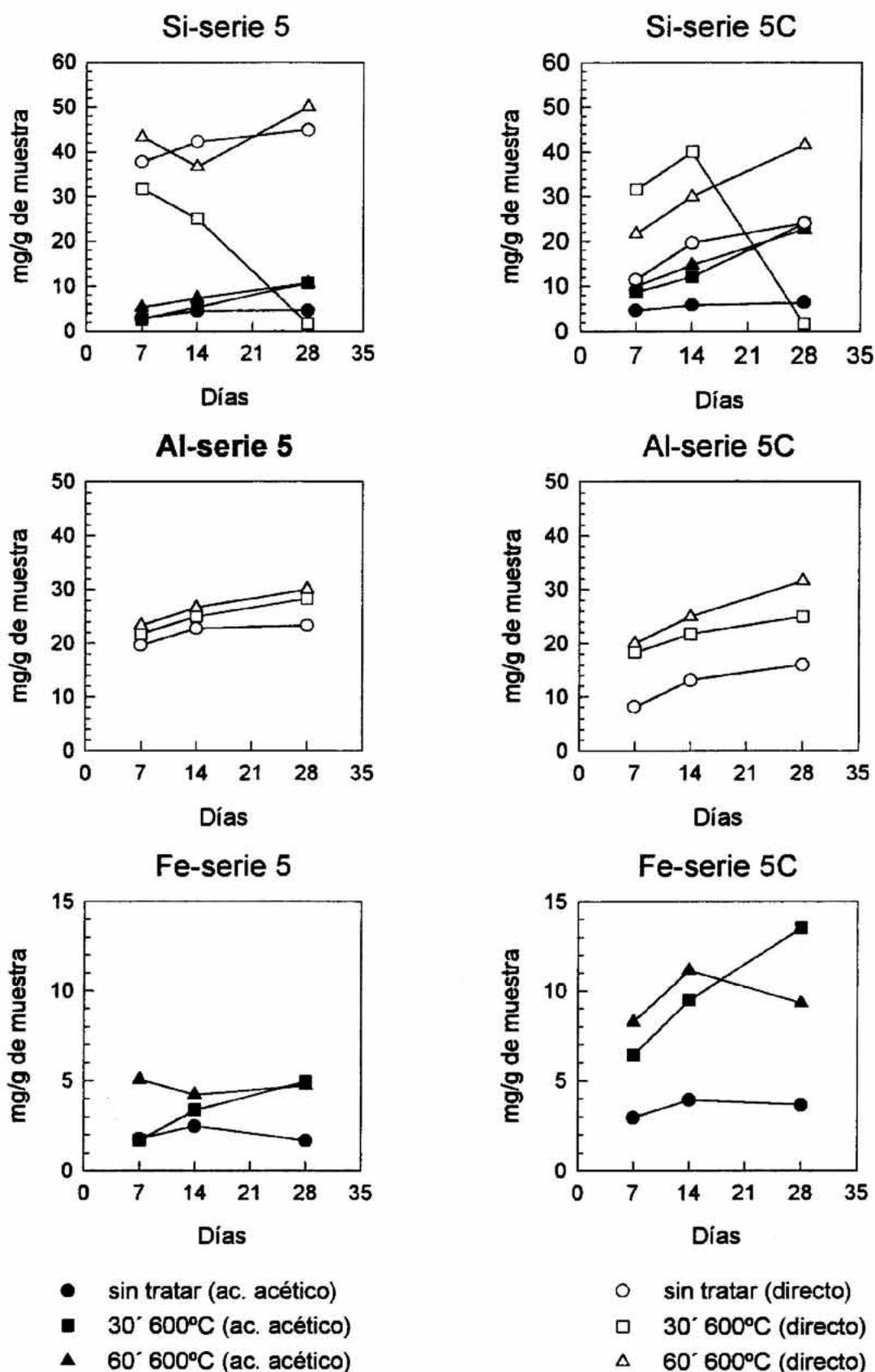


Figura 59. Contenido en Si, Al y Fe de los extractos de lavados de las fibras 5 y 5C tratadas con NaOH 1N a 70°C, con tratamiento térmico previo.

Elemento: Ca

SE-RIE	MODIFICACIONES INDUCIDAS POR EL TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO
5	El contenido es ligeramente superior al de la fibra sin tratar. La tendencia es claramente ascendente para ambos tiempos de cocción, siendo más acusada en las de fibras tratadas a 30 min, que contrasta con la pauta más estable de la fibra sin tratar.
5C	Como en el caso anterior, el contenido experimenta un incremento progresivo con la duración del tratamiento alcalino frente a la tendencia más estable de la fibra original. Pero el crecimiento es aún más pronunciado respecto a las fibras sin aditivo, alcanzando valores de 42 y 55 mg de Ca/g muestra para las fibras tratadas a 600°C durante 30 y 60 min respectivamente.

Elemento: Mg

Los valores detectados de magnesio para las fibras con tratamiento térmico sí son apreciables, cosa que no ocurre con las fibras sin tratar, tal como se puede observar en la figura 60. En todo caso las cantidades siguen siendo bajas.

Elemento: K

SE-RIE	MODIFICACIONES INDUCIDAS POR EL TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO
5	El contenido es ligeramente inferior que para las muestras sin tratamiento pero se mantiene igualmente estable con el tiempo de contacto con la solución alcalina.
5C	No se observan diferencias notables entre las fibras con y sin tratamiento térmico previo.

A la vista de estos resultados, **el tratamiento térmico previo tiene un efecto diferenciado según las muestras incluyan CaCO_3 en su composición de partida o no**. Así, en el primer caso, lejos de conseguir una mejora de la resistencia a los álcalis, las fibras de la **serie 5C** tratadas a 600°C durante 30 o 60 min, pierden más componentes por efecto del ataque con NaOH que las fibras sin ese tratamiento térmico. Para la fibra de basalto B5 directo (**serie 5**) las cantidades liberadas por las muestras, tratadas térmicamente y sin tratar, son del mismo orden, aunque ligeramente superiores para el primer caso. No en vano, para estas fibras la cristalización inducida por el tratamiento térmico es menor que para las fibras del mismo basalto con adición de CaCO_3 , tal como se apreció en el estudio microestructural por MEB (**lámina 9**, apartado 6.1.).

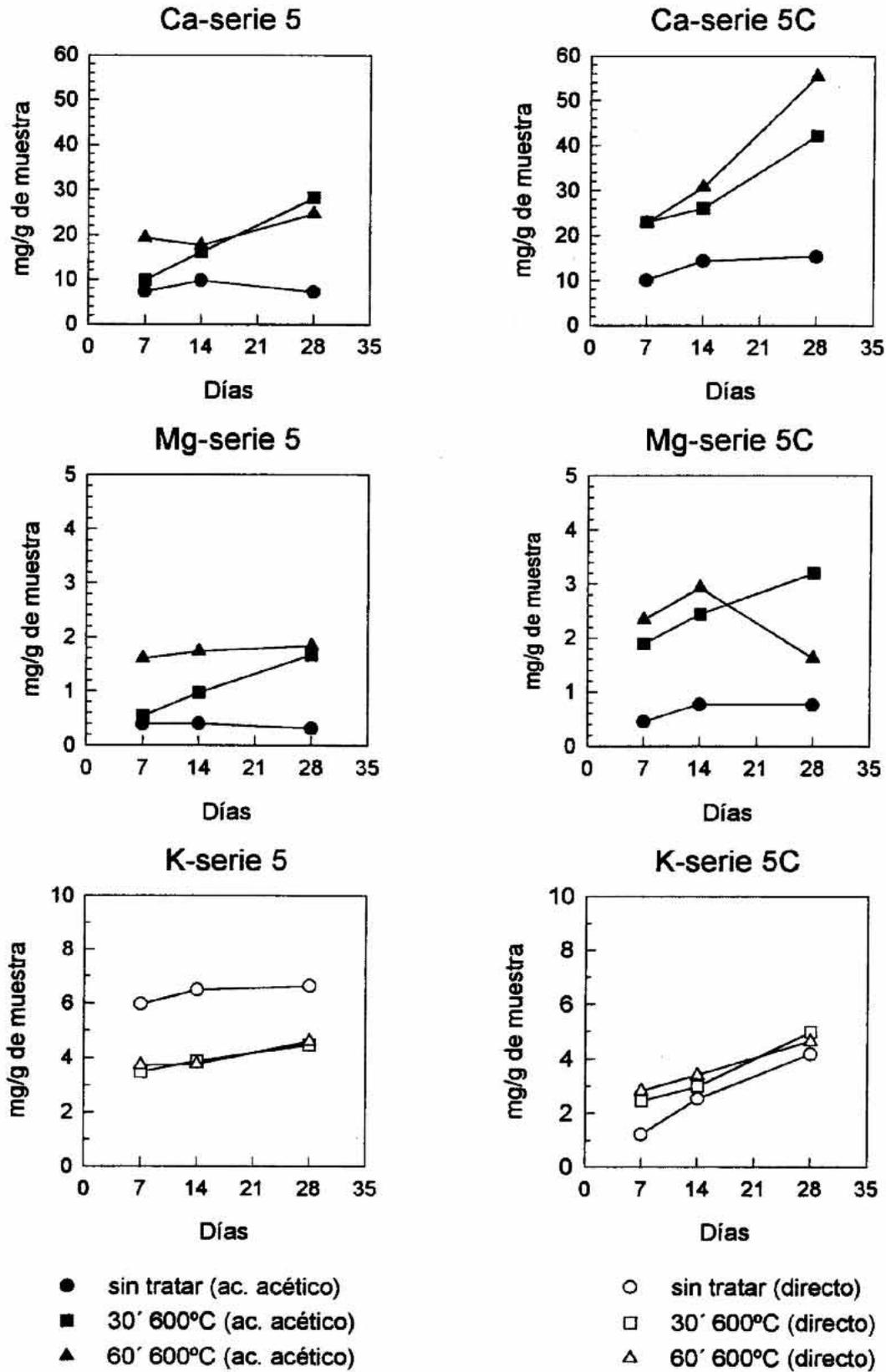


Figura 60. Contenido en Ca, Mg y F de los extractos de lavado de las fibras 5 y 5C tratadas con NaOH 1N a 70°C, con tratamiento térmico previo.

6.2.2. Estudio microestructural por MEB.

En la **lámina 11** se pueden observar los resultados del estudio por MEB de las fibras del basalto B5 con y sin CaCO_3 (**muestras 5 y 5C** respectivamente), tras 14 días de tratamiento en NaOH 1N a 70°C . Previamente se sometieron a un tratamiento térmico a 600°C durante 60 min, con el propósito inicial de mejorar su resistencia química a los álcalis.

La fibra de basalto B5 sin aditivos está recubierta por placas que en algunos puntos se han desprendido, dejando a la vista una superficie lisa y aparentemente inalterada (**foto A**), similar a la de las fibras sin ningún tipo de tratamiento (**lámina 10**, fotos A y D). Sin embargo, una visión a más aumentos de esta superficie permite observar la presencia de una *picadura* de corrosión considerable, de unos 5 Fm de diámetro en este caso, junto a depresiones cóncavas circulares (**foto B**). Las placas formadas en la superficie tienen un espesor aproximado de 2 Fm y su aspecto es el de un retículo microporoso (**foto C**).

La superficie de la fibra del mismo basalto con CaCO_3 está recubierta por una capa similar al caso anterior, fuertemente agrietada, pero sin llegar a desprenderse (**foto D**). Sobre ella aparecen numerosas partículas de forma esférica y color más claro (**foto E**), que también presentaba la fibra sin aditivo, pero en menor cantidad. Una visión a más aumentos permite apreciar mejor la morfología de esta superficie (**foto F**), similar a las placas de la muestra 5.

Comparando estos resultados con los de las mismas fibras sin tratamiento térmico previo, sometidas igualmente durante 14 días al ataque alcalino (**lámina 7**), se observa también la formación de placas en la superficie, con la salvedad de que en aquel caso estaban separadas únicamente por grietas de forma anular, es decir, transversales al eje de la fibra, sin conexión entre una grieta y otra. Así mismo se detecta el desprendimiento de dichas placas, dejando a la vista el interior, circunstancia que no se apreciaba en ningún caso en las muestras sin tratamiento térmico previo. Se observa, en ambos casos, la formación de depósitos esféricos, de tono más claro en las imágenes. La superficie de la fibra 5C sin tratamiento térmico previo (**lámina 7**, fotos D y E) tiene un aspecto mucho más liso que con él, y sin tantas grietas, señal de un menor grado de corrosión. Esto confirma los datos del análisis químico de los extractos del tratamiento, que revelaban un efecto negativo del tratamiento térmico previo sobre esta muestra.

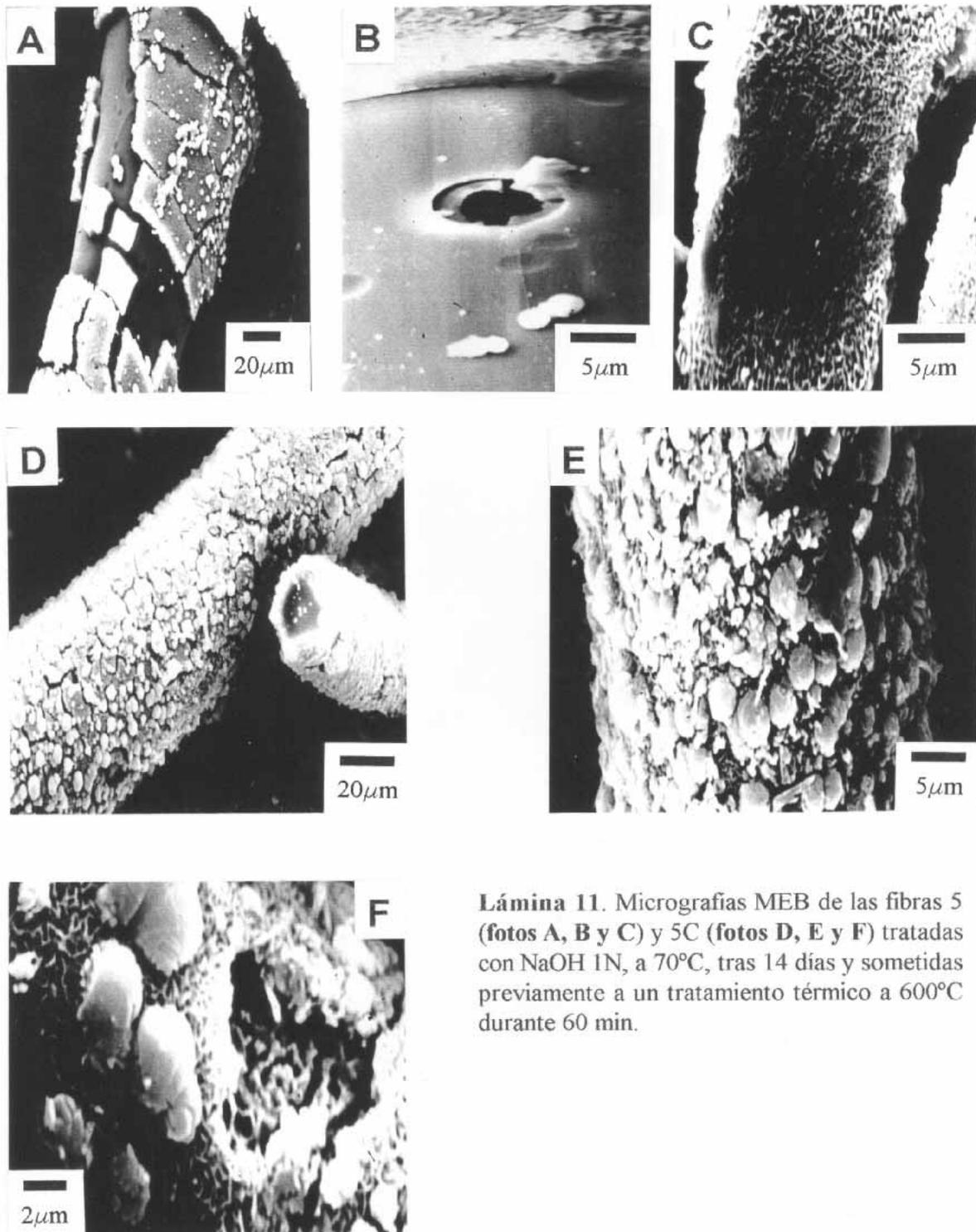


Lámina 11. Micrografías MEB de las fibras 5 (fotos A, B y C) y 5C (fotos D, E y F) tratadas con NaOH 1N, a 70°C, tras 14 días y sometidas previamente a un tratamiento térmico a 600°C durante 60 min.

6.3. TRATAMIENTO CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado.

6.3.1. Análisis químico de las soluciones de lavado.

En las **figuras 61 y 62** se representa el contenido en Si, Al, Fe, Mg y álcalis (Na+K), de las soluciones resultantes de lavar las fibras con H_2O y ácido acético 2N, tras 7, 14 y 28 días de tratamiento, expresado en mg de elemento por g de muestra. El pH de la solución en contacto con las fibras al finalizar cada periodo de tratamiento se mantiene en todos los casos entre 11.7 y 11.9.

En líneas generales, no existen grandes diferencias entre los resultados de las fibras con y sin tratamiento térmico. El contenido es ligeramente superior para las primeras, aspecto que se aprecia mejor para la fibra sin aditivo (**serie 5**). Destaca la excepción del silicio en la fibra de B5 más CaCO_3 (**serie 5C**), cuyo contenido es menor que para la fibra sin tratar.

Se incluye el caso del magnesio porque, al igual que pasaba en el tratamiento con NaOH, las cantidades detectadas son apreciables, contrariamente a lo que ocurre con las fibras sin tratamiento térmico previo.

Respecto a la pauta que sigue el contenido de los diferentes elementos con el tiempo de tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado, no aparecen cambios al tratar previamente las fibras a 600°C durante 30 o 60 min. El comportamiento en general es estable, en torno a valores muy inferiores a los del tratamiento con NaOH.

Según se desprende de los resultados anteriores, el efecto del tratamiento térmico sobre la resistencia química de las fibras al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no es especialmente relevante. Para la fibra de basalto B5 las consecuencias son más negativas que para la de la misma roca con adición de CaCO_3 , pues el contenido de los elementos analizados en las soluciones de lavado es ligeramente superior respecto a la fibra sin tratamiento térmico, mientras que para la fibra con aditivo se mantienen en los mismos términos.

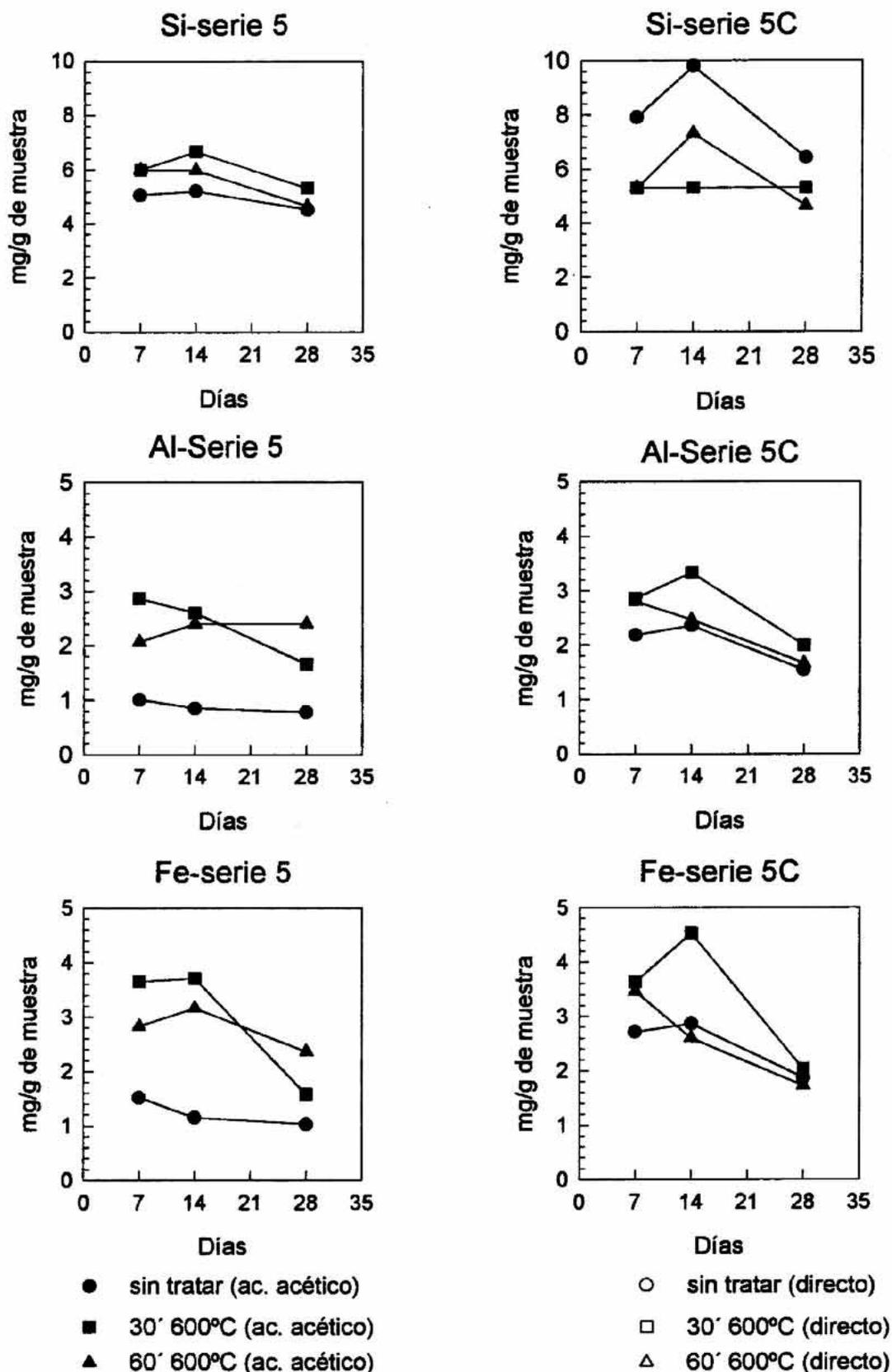


Figura 61. Contenido en Si, Al, y Fe de los extractos de lavado de las fibras 5 y 5C tratadas con Ca(OH)₂, saturado a 70°C, con tratamiento térmico previo.

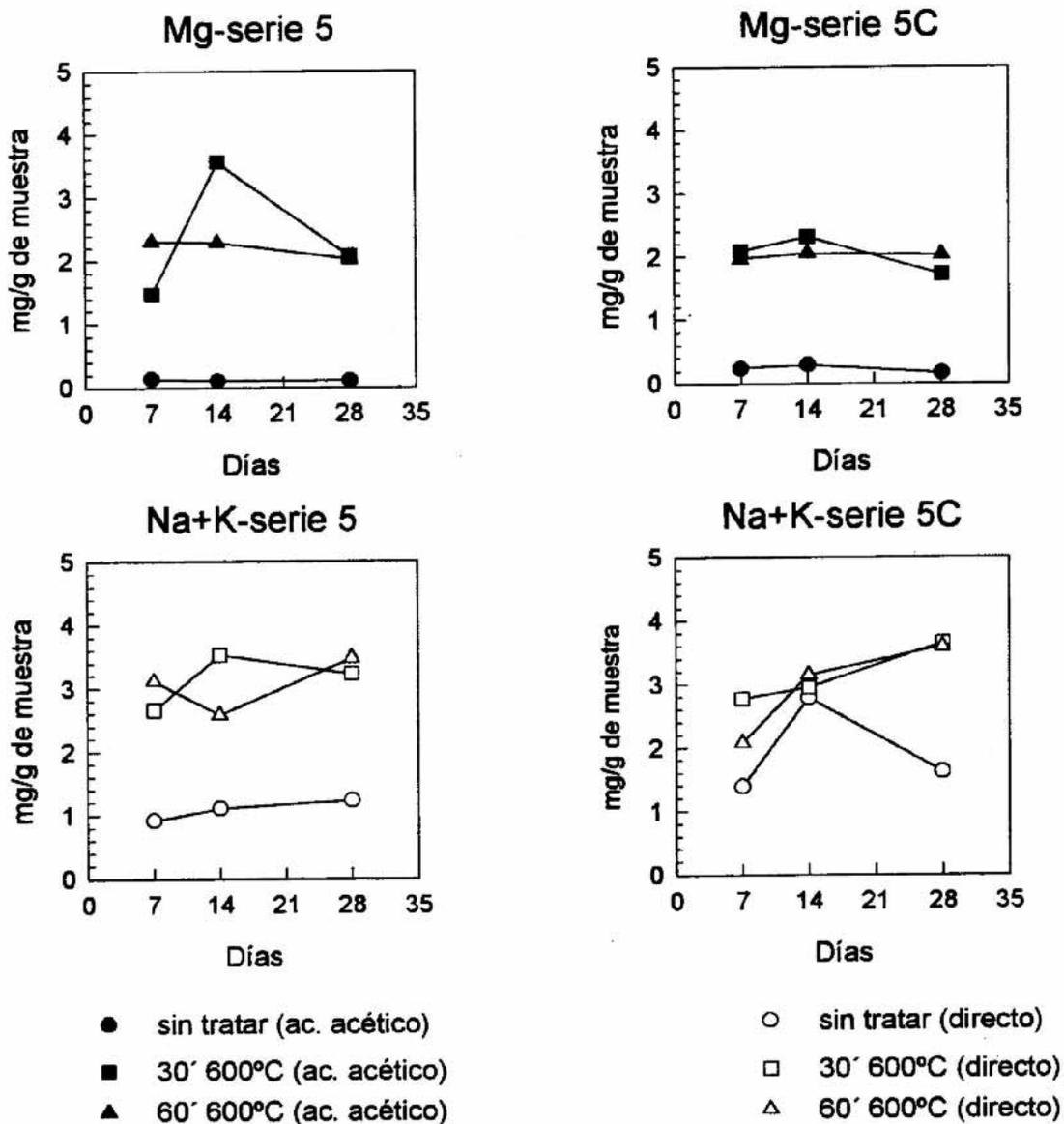


Figura 62. Contenido en Mg, y álcalis (Na+K) de los extractos de lavado de las fibras 5 y 5C tratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado a 70°C, con tratamiento térmico previo.

6.3.2. Estudio microestructural por MEB.

En la **lámina 12** se presentan los resultados del estudio por MEB de las fibras obtenidas del basalto B5 con y sin adición de CaCO_3 , tras 28 días de tratamiento con Ca(OH)_2 a 70°C . Con anterioridad las fibras fueron tratadas térmicamente a 600°C durante 60 min.

La fibra del basalto B5 sin aditivos (**muestra 5**) presenta una superficie de aspecto muy rugoso cubierta por numerosos productos de deposición (**foto A**). En algunas zonas se observa la formación de placas agrietadas, similares a las observadas en el tratamiento con NaOH (lámina 10), que al desprenderse dejan a la vista una superficie alterada, recubierta por microcristales tabulares (**foto B**). La sección de fractura es muy lisa y se puede observar que la profundidad de la capa de corrosión es del orden de 1 Fm (**foto C**).

La superficie de la fibra obtenida del mismo basalto con CaCO_3 como aditivo (**muestra 5C**), presenta un aspecto muy microporoso y uniforme, con una sección de fractura lisa (**foto D**). En dicha fractura, se aprecia que la profundidad de la capa de corrosión alcanza entre 2 y 5 Fm, superior al caso anterior. Igualmente, en esta muestra, se puede observar la formación de numerosos productos de deposición que le dan un aspecto muy rugoso (**foto E**).

La estructura superficial observada no coincide con la de las mismas muestras tras 28 días de tratamiento con Ca(OH)_2 , pero sin cocción previa (**lámina 9**). En éstas no se observa la formación de placas como en la muestra 5 con tratamiento térmico previo. Así pues, estas placas deben corresponder a la superficie afectada por esa cocción previa, que se diferencian de la fibra por efecto del ataque alcalino. La superficie que dejan a la vista estas placas al desprenderse está recubierta por partículas de hábito tabular, mientras que en la muestra sin cocción el aspecto es microporoso, con *glomérulos* conectados entre sí. La morfología de la fibra 5C, observada en la foto E de la **lámina 11**, es bastante similar a la detectada para la misma muestra sin tratamiento térmico (foto G, **lámina 9**), aunque con más productos de deposición, que le confieren un aspecto más rugoso. La morfología de la foto D de la misma lámina no tiene semejanza con lo observado para las fibras sin tratamiento térmico.

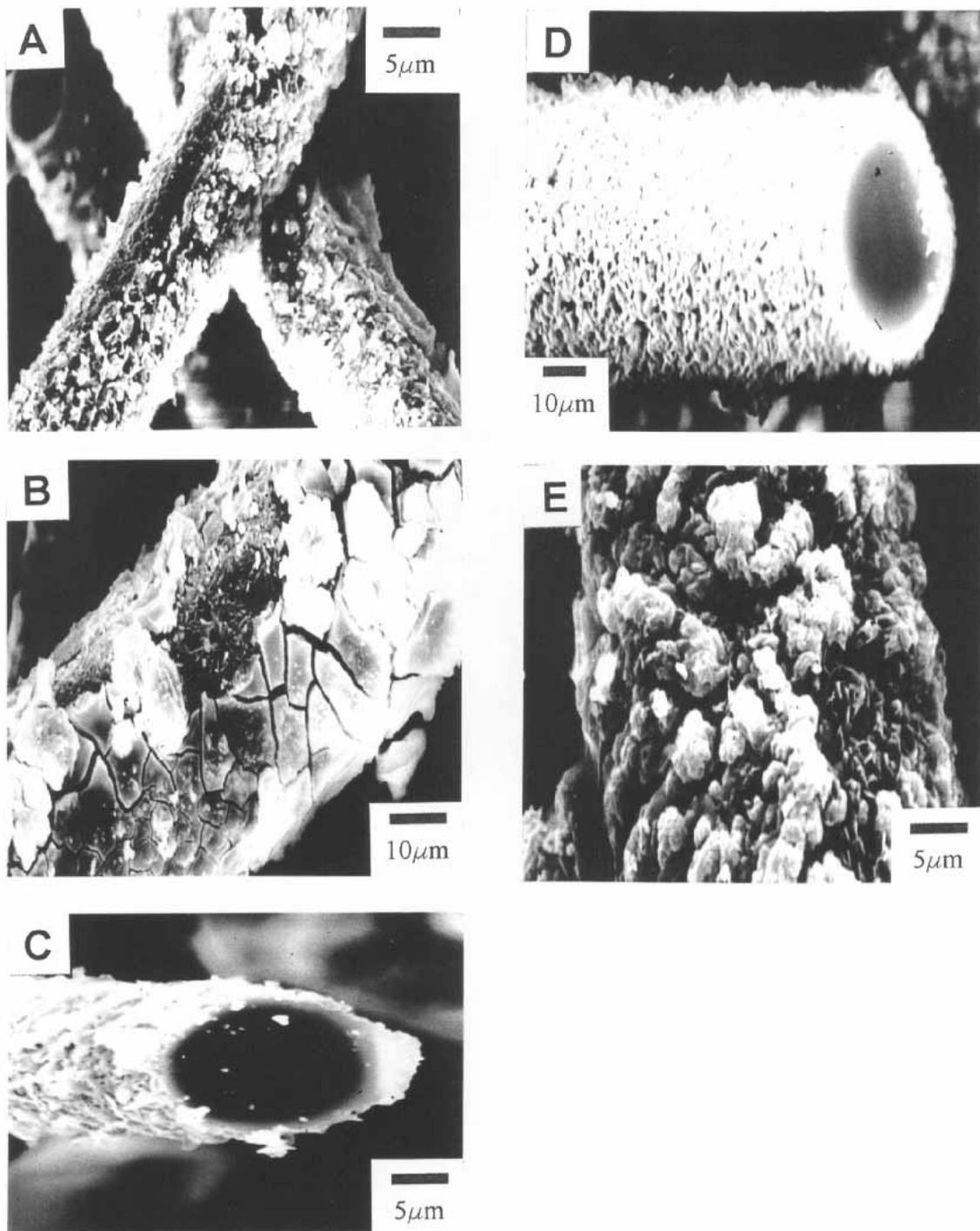


Lámina 12. Micrografías MEB de las fibras 5 (fotos A, B y C) y 5C (fotos D y E) tratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado, a 70°C , tras 28 días y sometidas previamente a un tratamiento térmico a 600°C durante 60 min.

7. DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA FLEXIÓN DE PROBETAS DE CEMENTO CON FIBRAS.

Una vez analizado el comportamiento de las fibras experimentales frente a soluciones de tipo alcalino, se realizaron los primeros ensayos embebiéndolas en cemento. Para ello se procedió a la fabricación de probetas prismáticas de cemento mezclado con un 5 % en peso de fibra (respecto al peso de cemento). La influencia de las fibras se estudió a través de la rotura a flexión, bajo carga a tres puntos, de dichas probetas tras 7, 28 y 42 días de curado. Las fibras empleadas fueron las reseñadas en el siguiente cuadro:

FIBRA	DESCRIPCIÓN
2C	Obtenida de la roca B2 más un 20 % en peso de CaCO_3
5	Obtenida de la roca B5 directamente
5C	Obtenida de la roca B5 más un 15% en peso de CaCO_3
5D	Obtenida de la roca B5 más un 15% en peso de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
CF	Fibra CEM-FIL comercial (resistente a los álcalis)
VE	Fibra de vidrio tipo E

En la **tabla 35** se recogen los valores medios de la resistencia a flexión de estos materiales compuestos fibra/cemento, junto a los resultados de un control hecho con cemento sin adición de fibra. En la **figura 63** se representan gráficamente estos valores en un diagrama de barras, donde se aprecia la evolución de la resistencia a la flexión con el envejecimiento de las probetas.

Tabla 35. Resistencia media a la flexión, en MPa, de las probetas de cemento con las diferentes fibras.

Tiempo	Control (sin fibra)	2C	5	5C	5D	CF	VE
7 días	4,39	5,35	4,41	5,53	3,40	8,80	4,41
28 días	4,57	4,16	3,28	8,04	3,95	9,97	5,35
42 días	5,21	5,90	3,44	4,71	3,95	9,99	5,79

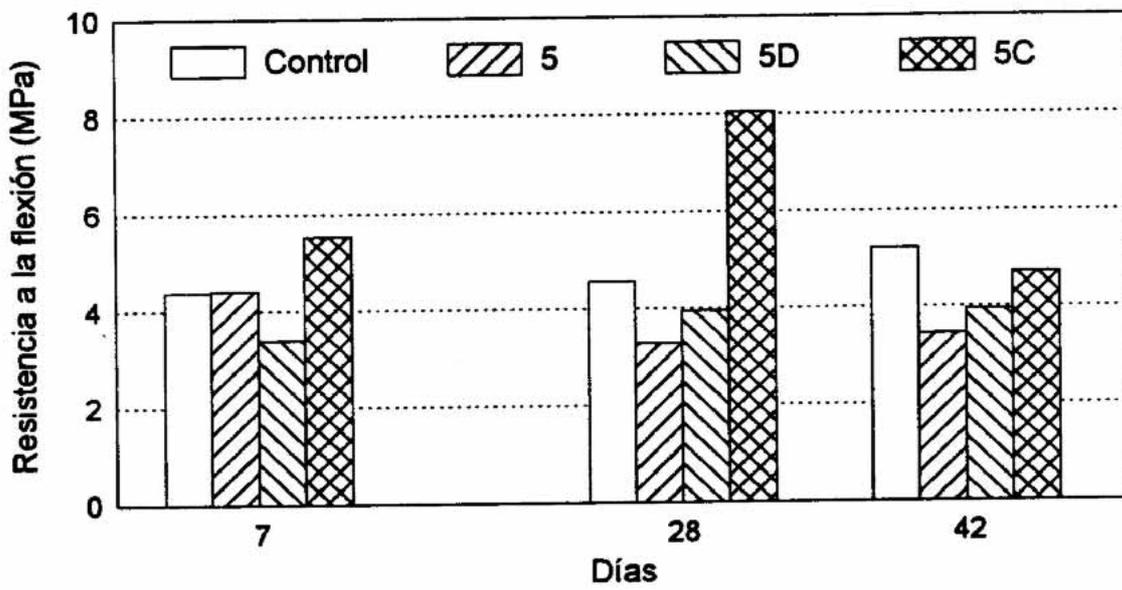
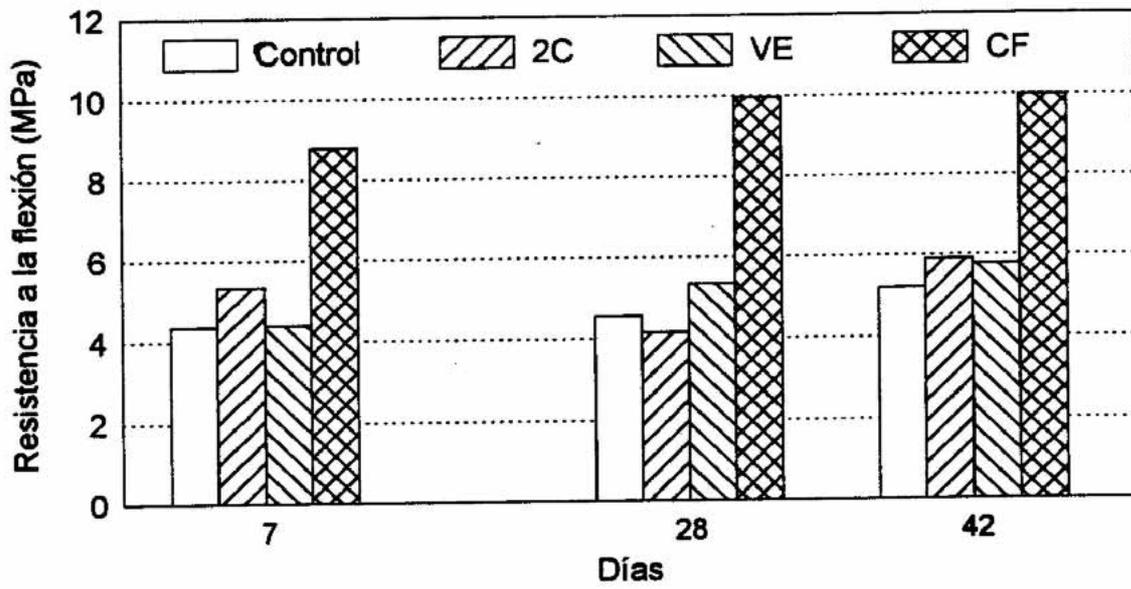


Figura 63. Resistencia a la flexión de las probetas de cemento con fibra. Se incluye un control de cemento sin fibra.

De las fibras experimentales, sólo las que contienen CaCO_3 confieren a las probetas una mayor resistencia a la flexión, respecto del cemento sin fibra. De las dos posibilidades, 2C y 5C, la primera es más favorable, pues mantiene el valor de la resistencia hasta 42 días, e incluso se registra un cierto incremento. La segunda, si bien experimenta un fuerte incremento a los 28 días (registrando el valor más alto para todas las probetas con fibras experimentales: 8,04 MPa), disminuye a los 42 días hasta valores por debajo del control. Este descenso es atribuible a una degradación de la fibra por efecto del ataque alcalino del cemento.

Las otras dos fibras experimentales, 5 y 5D, no sólo no mejoran la resistencia a flexión del material compuesto, sino que con el tiempo ésta empeora, situándose por debajo de los valores obtenidos para la matriz sin reforzar.

Los materiales compuestos con fibra comercial CEM-FIL son un claro ejemplo de refuerzo efectivo del cemento, pues su resistencia a la flexión tras 7 días duplica la del cemento sin fibra; a los 28 días se incrementa casi un 15% y a los 42 días se mantiene.

La fibra de vidrio tipo E, a pesar de no ser resistente al medio alcalino, muestra una cierta capacidad para el refuerzo del cemento, según se desprende de los valores de la resistencia a la flexión. Éstos, tras 7 días, son del mismo orden que para la matriz sin reforzar, pero a los 28 y 42 días se incrementan en mayor medida que el propio control, superándolo.

Los bajos valores encontrados para las fibras experimentales de roca, menores incluso que los de la fibra de vidrio tipo E, muestran hasta que punto es importante la forma de las fibras en el refuerzo de una matriz, en este caso cemento. Hemos de tener en cuenta que las fibras comerciales proceden de filamentos continuos, que se han cortado en fragmentos de unos 3 cm de longitud para el presente experimento, mientras que las fibras de roca están en forma de lana, lo cual incluye numerosos infibrados y fibras más largas y *enredadas* entre sí. Esto dificulta que se distribuyan de manera homogénea y sin orientaciones preferentes en la matriz; por contra, una fibra continua como la tipo E, que tiene peor resistencia al medio alcalino, da mejores resultados en las propiedades mecánicas porque su morfología sí permite esa distribución ideal en el material compuesto.

De cualquier modo, la fibra experimental que mejores perspectivas ofrece, atendiendo a la resistencia a la flexión, es la obtenida de la roca B2 más CaCO₃ (**muestra 2C**). La obtenida del basalto B5 con el mismo aditivo (**muestra 5C**), presenta igualmente buenos resultados para tiempos cortos, pero a la larga no confirma estas expectativas, probablemente por ser más vulnerable al ataque alcalino. A este respecto, los datos del análisis químico de los extractos, al tratar las fibras con soluciones alcalinas (**apartados 5.1.2. y 5.2.2.**), mostraban un ataque progresivo en el caso del NaOH para ambas muestras, más acusado para 5C. El análisis microestructural por MEB (**apartados 5.1.4. y 5.2.4.**) revelaba un menor grado de corrosión para la fibra 2C que para 5C, lo cual está en buen acuerdo con la mayor resistencia a la flexión para tiempos prolongados de las probetas con la primera fibra.

De las otras dos muestras de fibra experimental, **5 y 5D**, destacan sus pobres resultados al ensayarlas directamente con cemento, en contraste con su comportamiento frente a las soluciones alcalinas, que mostraba una tendencia a la estabilidad tras pocos días de exposición. A la vista de estos resultados parece que, aunque ralentizado, el ataque alcalino ha sido efectivo y merma notablemente las cualidades de las fibras. Por otra parte, en el contacto directo con el cemento no sólo influye la resistencia química de las fibras en las propiedades finales del material compuesto, sino igualmente las fases que cristalizan durante el fraguado del cemento. Estos cristales pueden producir indentaciones en la superficie de las fibras, facilitando su rotura (*BENTUR et al, 1985; YILMAZ y GLASSER, 1991b*).

La gran diferencia entre los valores para las probetas que incluyen fibras experimentales frente a las que incluyen comerciales, da cuenta de la importancia de la morfología de las fibras (lana mineral y filamento continuo, en uno y otro caso) en las propiedades mecánicas del material compuesto. La lana está en desventaja frente a los filamentos continuos, en este caso.

CONCLUSIONES

1. Materias primas:

La Isla de Tenerife posee yacimientos canterables de rocas de diferentes tipos litológicos, tanto por su localización como por su volumen. Las rocas basálticas son las que mejores perspectivas presentan de cara a la obtención de lana mineral; su menor contenido en silicio y aluminio, respecto a otras composiciones más ácidas, permiten fundirlas a temperaturas menores, acordes con una posible aplicación a escala industrial para la producción de fibras.

El *módulo de acidez* de estas rocas, deducido de su composición química, indica la aptitud de las muestras de tipo basáltico, B1 y B5, para la obtención de lana mineral.

Respecto a la relación de la viscosidad con la temperatura, cuestión de especial relevancia en la obtención de fibra mineral, la validez de la ecuación Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) está restringida a un rango de temperatura y viscosidad, de tal manera que no es posible aplicar la expresión calculada a partir de los puntos fijos de viscosidad determinados por microscopía de calefacción, a los rangos de viscosidad propios de la obtención de lana mineral.

La dificultad en la determinación experimental de la temperatura correspondiente a la viscosidad óptima para la obtención de lana mineral, refuerza la importancia de los parámetros basados en la composición química, que permiten, con cierta facilidad, una estimación bastante próxima de la aptitud de una materia prima para su transformación en fibra.

2. Obtención de fibra de roca:

Es factible la obtención de lana mineral a partir de rocas basálticas canarias, empleando un proceso basado en el centrifugado del material fundido. Se puede obtener fibra a partir de las muestras de rocas denominadas B1 y B5, que reúnen las mejores condiciones en cuanto a composición. Sin embargo, la adición de un 15% en peso de CaCO_3 o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ mejora notablemente la calidad de las fibras, que tienen menor diámetro y se producen en mayor cantidad. La muestra B2, por su mayor contenido en sílice y alúmina, necesita la adición de estas sustancias en mayor proporción que para las muestras B1 y B5, con el fin de obtener fibra. De

cara a la aplicación a un proceso de producción a escala industrial, el uso de aditivos se hace imprescindible para que el rendimiento, en cantidad y calidad de las fibras, sea óptimo.

Entre los diferentes factores que influyen en el proceso, como la temperatura de fusión y parámetros intrínsecos al mecanismo de fibrado, la composición química de la mezcla es el más decisivo.

En cuanto a las diferencias entre CaCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ como aditivos, la adición de dolomita favorece ligeramente la tendencia a desvitrificar de las fibras obtenidas de los basaltos B1 y B5, según se desprende de los resultados de análisis térmico diferencial. Para las fibras obtenidas a partir de la roca B2, el efecto es similar con ambas adiciones. Atendiendo a las propiedades mecánicas, el empleo de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ reduce considerablemente la resistencia a la tracción de las fibras, disminución que llega a ser de dos órdenes de magnitud para las fibras derivadas de B5. Según estas propiedades, la adición CaCO_3 tiene un efecto más ventajoso que la del $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Las características morfológicas y microestructurales de las fibras obtenidas por adición de CaCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ son comparables a las de la lana mineral de tipo comercial, lo que hace prever unas buenas cualidades como material aislante térmico-acústico.

3. Ensayos de tratamiento térmico:

En líneas generales, los resultados de difracción de Rayos X revelan la formación de augita en las fibras experimentales, tras ser tratadas a 700°C durante 4 horas, presencia que se hace masiva si la temperatura es de 800°C . Para las fibras de los basaltos B1 y B5, los aditivos favorecen la desvitrificación, en mayor medida para el CaCO_3 . La tendencia a desvitrificar de las fibras de B2 es menor que para las obtenidas a partir de las otras dos rocas.

Considerando la estabilidad de la estructura amorfa, comprobada por DRX después de los tratamientos térmicos, la temperatura máxima de uso de estas fibras está en torno a los 550°C , lo que posibilita su uso como aislante térmico de focos de calor reducido, como podrían ser hornos domésticos.

Después de someter las fibras experimentales a tratamientos térmicos, la cristalización se produce en mayor medida en los infibrados, donde, por microscopía electrónica de barrido, se aprecia la formación de gran número de cristales del orden de algunas Fm , mientras que la superficie de las fibras presenta un aspecto rugoso, debido a separaciones de fases líquidas o cristalizaciones superficiales.

4. Ensayos de corrosión alcalina:

Tratamiento con NaOH 1N.

Las muestras de fibra experimental presentan dos pautas frente a la corrosión por NaOH 1N:

a) deterioro progresivo según aumenta la duración del tratamiento. - Presentan este comportamiento las muestras obtenidas a partir de los basaltos B1 y B5 con adición de $CaCO_3$, así como las derivadas de la roca B2

b) estabilización de los efectos del ataque tras las primeras etapas. - Efecto observado en las fibras de los basaltos B1 y B5 sin aditivos y con adición de $CaMg(CO_3)_2$.

Las dos fibras comerciales ensayadas: fibra de vidrio tipo E (refuerzo de matrices poliméricas) y fibra CEM-FIL (refuerzo de matrices de cemento), se incluyen en el primer grupo, es decir, en el de las que sufren un ataque progresivo, si bien la fibra CEM-FIL sólo acusa el deterioro para tiempos de tratamiento prolongados, mientras que para la tipo E desde los primeros instantes el ataque es progresivo.

Las fibras obtenidas a partir de rocas basálticas presentan una ventaja frente a las fibras comerciales ya establecidas: la tendencia a detener su corrosión por efecto del NaOH. En cualquier caso hay una degradación de estas fibras, como se deduce del análisis químico de los extractos de lavado y del microanálisis por MEB/EDX de la superficie de las fibras, que revelan una pérdida considerable de componentes esenciales de la estructura vítrea como son el Si y el Al.

, Por efecto del ataque alcalino con NaOH 1N, se forma, sobre la superficie de las fibras, una capa rica en Ca y Fe, posiblemente en forma de silicato, insoluble en medio alcalino pero que se disuelve en medio ácido.

, Para tiempos prolongados de tratamiento, 28-42 días, se observan signos evidentes de corrosión en todas las muestras, incluida la resistente a los álcalis, CEM-FIL, si bien ésta y la obtenida de la roca B2 más CaCO₃ son las que presentan un aspecto menos alterado. Es común la formación en la superficie de las fibras de numerosos poros y grietas, que en algunos casos son anulares rodeando la fibra.

Tratamiento con Ca(OH)₂ saturado.

, El ataque en este caso es mucho menos intenso que con NaOH 1N. Sólo los elementos alcalinos, Na y K, pasan directamente a solución de ataque; el resto, Si, Al, Ca y Fe, forman una capa en superficie, insoluble en medio alcalino y que sólo se elimina por la acción de un ácido como el acético.

, Los efectos del ataque cesan en las primeras etapas del tratamiento. Esta pauta es exclusiva de las fibras experimentales, pues las comerciales tipo E y CEM-FIL presentan una degradación progresiva con el tiempo, efecto mucho más acusado para la primera que para la segunda. Parece lógico pensar que este efecto de pasivación del ataque alcalino es consecuencia de la capa formada en la superficie de las fibras, capa rica en Ca.

, El aspecto superficial tras una exposición de 28-42 días al agente alcalino, revela la menor agresividad del Ca(OH)₂ respecto del NaOH. No aparecen grietas, aunque sí una elevada microporosidad.

, A la vista de los resultados para los dos tratamientos, podemos concluir que las fibras experimentales tienen una resistencia química al medio alcalino intermedia entre las fibras comerciales resistentes a este medio, como la CEM-FIL, y otras que se degradan con facilidad, como la de vidrio tipo E. Atendiendo a la composición química de los extractos de lavado de las

fibras tras el tratamiento, las obtenidas de los basaltos B1 y B5, sin aditivo y con $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, son las que mejor comportamiento exhiben entre las muestras experimentales. Sin embargo, el estudio microestructural por MEB revela un menor grado de corrosión para las fibras obtenidas de la roca B2, ventaja que aminora las dificultades para la obtención de fibras a partir de esta composición.

5. Ensayos de corrosión alcalina con tratamiento térmico previo:

, La cocción de las fibras durante 30-60 minutos a 600°C , en aire, induce una leve cristalización en la superficie en forma de microcristales redondeados de unas 0.1-0.25 μm . Este efecto es más efectivo para la muestra que contiene CaCO_3 que para la obtenida de basalto B5 directamente.

, Esta cristalización superficial no mejora la resistencia alcalina de las fibras en ningún caso. Los resultados son similares a los de las muestras sin tratamiento térmico previo, tanto en lo que respecta a los análisis químicos de las soluciones de lavado, como en la estructura y morfología superficial de las fibras. En el caso de las fibras de basalto B5 más CaCO_3 , la cocción previa tiene un efecto negativo frente al NaOH 1N: los contenidos en los extractos son mayores y la superficie está más deteriorada.

, La observación por MEB de las fibras tras los experimentos de corrosión química, permite afirmar que la superficie alterada por efecto de la cocción previa, es más vulnerable al ataque químico y se desprende dejando a la vista las capas interiores. Este efecto no se apreció en ningún caso para las fibras tratadas en soluciones alcalinas sin cocción previa.

6. Materiales compuestos de cemento con fibras:

, La resistencia mecánica a la flexión de las probetas conformadas con cemento y fibras, obtenidas a partir de rocas basálticas, no aumenta en gran medida respecto del cemento sin reforzar. Para algunos tipos de fibras incluso disminuye, y en ningún caso los resultados se

acercan a los de la fibra comercial CEM-FIL, resistente a los álcalis y recomendada para su uso en cementos. Esto trae como conclusión que deberían ensayarse adiciones de ZrO_2 a estos basaltos como vía para mejorar este comportamiento.

Al margen de la propia resistencia química de las fibras, que en los ensayos con soluciones alcalinas revelaba una aptitud positiva, se deben tener en cuenta otros factores a la hora de mejorar la resistencia a la flexión de estos composites de fibra de basalto/cemento. En nuestro caso, la lana mineral contiene numerosos infibrados, con lo cual, a igualdad de peso, incluye un número de fibras mucho menor que para una muestra de fibra de filamento continuo (como CEM-FIL), que carece de esas imperfecciones. Además, la perfecta distribución de las fibras en el volumen total del material compuesto se ve dificultada por el entramado de fibras sin orden que constituye la lana.

REFERENCIAS

- Adams, P. B.**, (1984): Glass corrosion. *J. Non-Cryst. Solids*, 67, 193-205.
- Alonso, P.**, (1985): *Mineralogía y Propiedades Vitrocerámicas de Materiales Magmáticos de Cataluña*. Tesis de Licenciatura, Fac. de Geología. Univ. de Barcelona.
- Anderson, J. C.; Leaver, K. D.; Rawlings, R. D., and Alexander, J. M.**, (1990): *Materials Science*. Chapman and Hall.
- Bandyopadhyay, A. K.; Zarzycki, J.; Auric, P., y Chappert, J.**, (1980): Magnetic Properties of a Basalt Glass and Glass-Ceramics. *J. Non-Crystal. Solids*, 40, 353-68.
- Bea Barredo, F., y Polo Díez, L.**, (1976): Optimization of silicate rocks decomposition for determination of major elements by AAS. *Talanta*, 3, 859-61.
- Bentur A.; Ben-Bassat, M., y Schneider, D.**, (1985): Durability of Glass-Fiber-Reinforced Cements with Different Alkali-Resistant Glass Fibers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 4, 203-8.
- Birchall, F. D.**, (1989): Oxide Inorganic Fibers; pp 213-16 en *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, editor Kelly, A., Pergamon Press, Oxford, U.K.
- Bosch, J. M.**, (1983): *Nucleación y Cristalización de Fundidos Basálticos*. XXII Reunión Anual de la SECV, Vigo.
- Bottinga, Yan, y Weill, Daniel F.**, (1972): The Viscosity of Magmatic Silicate Liquids: a Model for Calculation. *Amer. J. Sci.*, 272, 438-475.
- Brown, M.E.**, (1988): *Introduction to Thermal Analysis*. Chapman, London.
- Brown, R. C. et al.**, (1991): Carcinogenicity of the Insulation Wools: Reassessment of the IARC Evaluation. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 14, 12-23.
- Callejas, P.**, (1988): *Obtención, Microestructura y Propiedades de Materiales Vitrocerámicos con Efecto Aventurina*. Tesis Doctoral, U.A.M.
- Cáceres, J.; García Hdez, J.; Callejas, P., y Rincón J.M.**, (1993): Microstructural and analytical characterization of some commercial and experimental mineral glass fibers. *Glass Technology*, 34, 4, 159-62.
- Carracedo, J. C.**, (1985): Estudio de las posibilidades de aprovechamiento industrial de materiales de origen volcánico de la Isla de Tenerife. Informe adjunto al Proyecto nº1403/82 CAICYT.
- Centro Internacional para la Investigación del Cáncer**, (1987): Overall Evaluations of Cancerogenicity: An Updating of IARC Monographs Vol 1-42; pp 106-16 en *IARC Monographs*, IARC Working Group, Lyon.
- Centro Internacional para la Investigación del Cáncer**, (1988): *Monographs on the Evaluation on Carcinogenic Risks to Humans. Vol 43: MMMF and Radon*. Lyon.

- Colby, P. W.**, (1968): *Quantitative microprobe analysis advances in X-Ray analysis*. Plenum, N.Y.
- Cooke, Theodore F.**, (1991): Inorganic Fibers-A Literature Review. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 12, 2959-78.
- De La Fuente, C.**, (1973): *Estudio Físico-Químico y Mineralógico de las Arcillas Cerámicas del Bajo Ampurdán*. Tesis Doctoral, Univ. de Barcelona.
- Diccionario de la Real Academia Española**, (1992), XXI ed. Espasa Calpe, Madrid.
- Diccionario Rioduero Geología y Mineralogía**, (1974). Ed. Rioduero, Madrid.
- Elliot, G. C.**, (1992): Imbibition of Water by Rockwool-Peat Container Media Amended with Hydrophilic Gel or Wetting Agent. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 117, 5, 757-61.
- Fernández Navarro, J. M^a**, (1985): *El Vidrio*. C.S.I.C., I. de Cerámica y Vidrio, Madrid.
- Fernández Navarro, J. M^a**, (1989): Características de las Materias Primas para la Fusión de Diferentes Tipos de Vidrios. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 28, 6, 449-59.
- García Verduch, A.**, (1980): *Materiales Obtenidos a partir de Rocas y Escorias Fundidas. Jornadas Científicas sobre Cerámica y Vidrio*. Ed. Sec. Ciencia base de la Soc. Esp. Ceram. Vidr. y Univ. de Oviedo, Oviedo.
- Garrels, R.M., y Christ, C.L.**, (1965): *Solutions, minerals and equilibria*. Harper and Row, N.Y.
- Geoghegan, P. J.**, (1987): High-Performance Ceramic Fibers; en *57th Annual TRI/Princeton Conference*.
- Giménez de Paz, Juan C.**, (1990): Lana de Vidrio como Material Acústico: Modelo predictivo. *Bol. Soc. esp. Ceram. Vidr.*, 29, 2, 83-86.
- Golberine, G.**, (1995): Mortel amiante. *Sciences et Avenir*, Junio, 28-45.
- Hannant, D. J.**, (1978): *Fibre Cements and Fibre Concretes*. Wiley.
- Hidalgo, M.**, (1986): *Estudio de la Cristalización de Vidrios de Basalto como Matrices para el Aislamiento de Residuos Radiactivos: Efecto de la Adición de Estroncio*. Tesis de Licenciatura, Fac. Ciencias Químicas. U.A.M.
- Hidalgo, M., y Rincón, J. M^a**, (1987): Fundamentos de la Inmovilización de Residuos Radiactivos en Matrices Vítreas y Vitrocerámicas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 26, 4, 227-34.
- Hull, Derek**, (1987): *Materiales Compuestos*. Ed. Reverté, Barcelona.

- Jung, T., y Subramanian, R. V.**, (1993): Strengthening of Basalt Fiber by Alumina Addition. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 28, 527-532.
- Jurado-Egea, J. R.; Owen, A. E., y Bandyopadhyay, A. K.**, (1987): Electronic Conduction in Basalt Glass and Glass-Ceramics - Correlation with Magnetite Crystallization. *J. Mat. Sci.*, 22, 3602-6.
- Krenchel, Herbert**, (1974): *Fiber Reinforced Concrete*. Am. Concrete Inst. SP-44.
- Lakatos, T.; Johansson, L. G., y Simmingsköld, B.**, (1981): Viscosity and Liquidus Temperature Relations in the Mineral Wool part of the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Alkalis-FeO-Fe}_2\text{O}_3$. *Glasteknisk Tidskrift*, 36, 4, 51-55.
- Larner, L. J.; Speakman, K., y Majumdar, A. J.**, (1976): Chemical Interactions Between Glass Fibres and Cement. *J. of Non-Cryst. Sol.*, 20, 43-74.
- Lea, F. M.**, (1970): *The chemistry of cement and concrete*. Edward Arnold Publ., London.
- Ljungdahl, Gösta; Fellman, J., y Ribbing, C. G.**, (1991): Infrared Optical Constants of Mineral Wool Raw Materials. *J. of Non-Crys. Solids*, 136, 137-150.
- Majumdar, A. J., y Ryder, J. F.**, (1968): Glass Fibre Reinforcement of Cement Products. *Glass Tech.*, 9, 3, 78-84.
- Majumdar, A. J.; West, J. M., y Larner, L. J.**, (1977): Properties of Glass Fibres in Cement Environment. *J. of Mat. Sci.*, 12, 927- 936.
- Makhova, M. F.**, (1968): Crystallization of Basalt Fibers. *Steklo i Keram.*, 11, 22-23.
- Manual del Aislamiento de ISOVER**, (1991). Ed. Cristalería Española.
- Marí, E. A.**, (1982): *Los Vidrios*. Editorial Américalee, Buenos Aires.
- Marí, E. A.**, (1986): El Desarrollo de las Tecnologías de Vitrificación para la Inmovilización de Residuos Radiactivos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 25, 5, 307-14.
- Martínez Manent, M. R.**, (1989): *Esmaltes Cerámicos a base de Basaltos*. Tesis Doctoral, Univ. de Valencia.
- Martínez Manent, R.; Martínez, S.; Guillem, M. C., y Traveira, A.**, (1991): Application of Basalt in Ceramic Glazes. 1.-Basalt Glazes. *Br. Ceram. Trans.*, 90, 90-5.
- McAvoy, Richard J.**, (1991): Response of Easter Lily to Preplant Incorporation of Uniconazole into the Planting Medium. *HortScience*, 26, 2, 152-154.
- McMillan, P. W.**, (1982): *Glass-Ceramics*. Academic Press, NY, London.

- Mesaroš, Roza**, (1990): Investigation of the Use of Loess as a Raw Material for Manufacturing Mineral Wool. *DKG*, 67, 6, 258-259.
- Mihuta-Grimm, L.; Erb, W. A., y Rowe, R. C.**, (1990): Fusarium Crown and Root Rot of Tomato in Greenhouse Rock Wool Systems: Sources of Inoculum and Disease Management with Benomyl. *Plant Disease*, 74, 12, 996-1001.
- Miller, W. C.**, (1984): pp 438-50 en *Encyclopedia of Textiles, Fibers and Nonwoven Fabrics*, editor Grayson, M., Wiley, New York.
- Nieto, M^a. I., y Marí, E. A.**, (1990): Situación Actual y Perspectivas del Uso de Fibras de Vidrio para el Refuerzo de Materiales Cementicios. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 29, 5, 331-7.
- Norma Europea EN 196-1 (UNE 80-101/88)**: "Métodos de ensayo en cementos: determinación de resistencias mecánicas".
- Öhberg, Ingemar**, (1987): Technological Development of the Mineral Wool Industry in Europe. *Ann. Occup. Hyg.*, 31, 4B, 529-545.
- Organización Mundial de la Salud (OMS)**, (1989): *Occupational Exposure Limit for Asbestos*. Oficina de salud en el trabajo, Génova.
- Park, J. M.; Subramanian, R. V., y Bayoumi, A. E.**, (1991): Interfacial Shear Strength and Durability Improvement by Silanes in Single-Filament Composite Specimens of Basalt Fiber in Brittle Phenolic and Isocyanate Resins. *J. Adhesion Sci. Technol.* (in press).
- Paul, A.**, (1982): *Chemistry of glasses*. Chapman, London.
- Pelino, M.; Cantalini, C.; Rincón, J. M^a; Callejas, P.; García Hernández, J. E.; Tejedor, M., and Cáceres, J.**, (1990): Recycling of Goethite Wastes Originated from Hydrometallurgical Plants for the Production of Glass-Ceramic Materials; pp 169 en *I Congreso Internacional de Química de la A.N.Q.U.E.*
- Pérez Arencibia, J. C.**, (1988): *Aplicaciones Cerámicas y Petrúrgicas de Materias Primas de las Islas Canarias*. Tesis Doctoral. Univ. La Laguna, Tenerife.
- Pérez Arencibia, J. C., y De La Nuez, J.**, (1990): Estudio de los Materiales Obtenidos a partir de la Fusión de Rocas Volcánicas Sáficas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 29, 1, 29-31.
- Queralt I Mitjans, I.**, (1988): *Dinámica Mineral de los Procesos de Desvitrificación en Vidrios Basálticos*. Tesis Doctoral, Fac. Geología. Univ. de Barcelona.
- Quon, D. H. H., y Wang, S. S.**, (1981): Viscosity-Temperature Relationship of Materials Used for the Experimental Production of Mineral Wool. *J. of the Canadian Ceramic Soc.*, 50, 17-22.
- Ramachandran, B. E.; Velpari, V., y Balasubramanian, N.**, (1981): Chemical Durability Studies on Basalt Fibres. *J. of Mat. Sci.*, 16, 3393-3397.

- Ramos Carpio, M. A., and De María Ruiz, M. R.**, (1988): *Ingeniería de los Materiales Plásticos*. Ediciones Díaz de Santos, Madrid.
- Rincón, J. M^a, y González, J. M^a**, (1983): Separación de Fases y Cristalización de algunos Vidrios del Sistema Li₂O-SiO₂. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 22, 5, 267-77.
- Rincón, J. M^a**, (1984): *Estudio de Nuevos Vidrios y Materiales Vitrocristalinos del Sistema Li₂O-CdO-SiO₂ con Posible Utilidad en la Industria Nuclear*. Tesis Doctoral, Ed. U.C.M. n^o149/84, Madrid.
- Rincón, J. M.**, (1985): Materiales cerámicos y vítreos utilizados en la construcción de la lanzadera espacial Columbia. *Química e Industria*, 31, 4, 95-9.
- Rincón, J. M^a, y Capel, F.**, (1985): Microstructure Behaviour, Kic Factor Determination and Microstructure Analysis of some Li₂O-SiO₂ Glass-Ceramic Materials. *Ceramics International*, 11, 97-102.
- Rincón, J. M^a, y González, J. M^a**, (1987): Effect of V₂O₅ and MnO₂ Additions on the Crystallization and Mechanical Properties of Li₂O-CdO-SiO₂ Glasses. *J. Mat. Sci. Lett.*, 6, 1327-30.
- Rincón, J. M^a; González-Oliver, C. J. R., y James, P. F.**, (1988): Phase Separation in Li₂O-SiO₂ Glasses with Additions of V₂O₅, MnO₂ and Cr₂O₃. *J. Mat. Sci.*, 23, 2512-6.
- Rincón, J. M^a, y Callejas, P.**, (1989): Aventurina Optical Effect Produced at the Surface of Basalt and Mica-Ambligonite Glass- Ceramics. *Riv. della Staz. Sper. Vetro*, 1, 153-8.
- Rincón, J. M., y Capel, F.**, (1989): Fractografía de vidrios y materiales vitrocerámicos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 28, 4, 257-67.
- Rincón, J. M.**, (1990): Los materiales vitrocerámicos, un producto presente en la sociedad actual. *Mediterráneo*, 7 marzo, 70-2.
- Rincón, J. M^a**, (1991): *Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management*. Ed. SECV, 2^a edición.
- Rincón, J.M^a, y Callejas, P.**, (1991): Microstructure and properties of new glass-ceramics from vermiculite-ambligonite. En *Ceramics Today-Tomorrow's*, ed. V. Vicenzini & Elsevier, pp 1799-1806.
- Rincón, J. M^a; Callejas, P.; Cáceres, J.; García Hernández, J. E.; Pelino, M., and Cantalini, C.**, (1991): Obtention of New Glasses from Metallurgical Wastes Enriched in Iron Oxides; pp 45-8 en *Cerámica y Vidrio '91*, editor Rincón, J. M^a; Capel, F., and Caballero, A., SECV.
- Romero, M.**, (1995): *Obtención de nuevos vidrios y vitrocerámicos a partir de residuos de goetita*. Tesis Doctoral, Univ. Alcalá de Henares, Madrid.

- Romero, M.; Callejas, P.; Rincón, J. M^a; García Hernández, J. E.; Pelino, M., y Boattini, P.**, (1992): Obtention and Microestructure of Glass Obtained from Goethite Industrial Wastes. *Bol. Soc. Esp. Ceram- Vidr.*, 31C, 5, 143-8.
- Rouse, C. G.; Guenaga, C. M. L., y Kiyohara, P. K.**, (1986): Alkaline Durability Studies of Glass Fibres by Scanning Electron Microscopy. *Coll. papers, XIV Intl. Congress on Glass*, II, 349- 356.
- Rzechula, J., y Grylicki, M.**, (1980): Some Phenomena Occurring in Basalt Glass Fibres at High Temperatures. *Ceramurgia International*, 6, 1, 39-40.
- Scarinci, G.; Festa, D.; Maddalena, A.; Locardi, B., y Meriani, S.**, (1984): Resistenza ad Attacco Alcalino di Alcuni Tipi di Fibre Vetrose. *Riv. della Staz. Sper. Vetro*, 1, 5-10.
- Scarinci, G. et al.**, (1985): Indagini sulla Resistenza ad Attacco Alcalino di Nuovi Tipi di Fibre Vetrose. *Riv. della Staz. Sper. Vetro*, 6, 283-286.
- Scarinci, G. et al.**, (1986): Alkaline resistance of new silicate glass fiber compositions. *Riv. della Staz. Sper. Vetro*, 4, 69- 73.
- Scholze, H.**, (1982): Chemical durability of glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 52, 91-103.
- Schubert, P.; Harper, P. H. I., y Barham, D.**, (1979): Criteria Involved in the Prediction of Spinability of Mineral Wool Melts. *J. of the Canadian Ceramic Soc.*, 48, 17-22.
- Skinner, H. Catherine W.; Ross, Malcolm, and Frondel, Clifford**, (1988): *Asbestos and Other Fibrous Materials*. Oxford University Press, New York.
- Stoch, L.**, (1995): Cristal Chemistry of Glass-ceramic Crystallization (Curso de Verano de la Univ. de La Laguna en Yaiza). *Materials Engineering*.
- Strnad, Z.**, (1986): *Glass-Ceramic Materials*. Elsevier, Amsterdam.
- Subramanian, R. V.; Wang, T. J. Y., y Austin, H. F.**, (1977): Reinforcement of Polymers by Basalt Fibers. *Sampe Q.*, 8, 1.
- Subramanian, R. V., and Shu, K. H.**, (1985): Silane Coupling Agents for Basalt Fiber Reinforced Polymer Composites; pp 205-236 en *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, editor Ishida, H., and Kumar, G., Plenum Press, New York.
- Subramanian, R. V., y Park, J. M.**, (1990): Interfacial Aspects of Reinforcement of Wood by Mineral Fibers. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 197, 41-53.
- Szymanski, A.**, (1989): *Technical Mineralogy and Petrography, part A*. PWN-Polish Scientific Publishers-Elsevier, Varsovia.
- Velpari, V.; Ramachandran, B. E. et al.**, (1980): Alkali Resistance of Fibres in Cement. *J. of Mat. Sci. Lett.*, 15, 1579-1584.

- Vicente-Mingarro, I. et al.**, (1990): Caracterización de basaltos canarios como materia prima para la fabricación de fibra de vidrio y materiales vitrocerámicos; en *Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos*, editor Rincón, J. M., SECV- Faenza Ed.
- Vicente-Mingarro, I.**, (1992): *Estudio de los Mecanismos de Nucleación y Cristalización en Vidrios Obtenidos a partir de Rocas Basálticas Canarias*. Tesis Doctoral, Fac. CC. Geológicas. Univ. Complutense de Madrid.
- Vicente-Mingarro, I.; Callejas, P., y Rincón, J. M.**, (1993): Materiales vitrocerámicos. El proceso vitrocerámico. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 32, 3, 157-67.
- Vogel, W.**, (1985): *Chemistry of Glass*. Am. Cer. Soc., Columbus (Ohio).
- Wagner, J. C.**, (1965): Epidemiology of Diffuse Mesothelial Tumors: Evidence of an Association from Studies in South Africa and the U.K. *Ann. NY Acad. Sci.*, 132, 575-8.
- Wagner, J. C.; Berry, G. B.; Skidmore, J. W., y Timbrell, V.**, (1974): The Effects of the Inhalation of Asbestos in Rats. *Brit. J. Cancer*, 29, 252-69.
- Wagner, J. C.; Slaggs, C. A., y Marchand, P.**, (1960): Diffuse Pleural Mesotheliomas and Asbestos Exposure in the North-Western Cape Provinces. *Brit. J. Ind. Med.*, 17, 260-71.
- Wojnarovits, Ilona**, (1983): Behavior of Glass Fibers in Strong Acidic and Alkaline Media. *J. Am. Cer. Soc.*, 66, 13, 896-898.
- Wojnarovits, Ilona**, (1987)a: Physical Changes in Basalt and Glass Wool Fibres During Aqueous Corrosion at Different Temperatures. *Glass Technology*, 28, 5, 208-213.
- Wojnarovits, Ilona**, (1987)b: Water Corrosion Characteristics of Basalt and Glass Wool Fibres. *Sprechsaal*, 120, 9, 752-755.
- Wojnarovits, Ilona**, (1988): Heat-Induced Structural and Mechanical Changes of Basalt Wool. *Glastech. Ber.*, 61, 6, 157- 160.
- Wojnarovits, Ilona, y Barna, Arpad**, (1983): Influence of Iron Oxides on the Crystallization of Basalt Fibres. *Glastech. Ber.*, 56, 12, 331-336.
- Wojnarovits, Ilona, y Fodor, Marta**, (1991): Modelling of Chemical and Morphological Changes of Silicates Fibres used in a Portland Cement Matrix. *Glastech. Ber.*, 64, 6, 155-160.
- Wojnarovits, Ilona, y Opoczky, L.**, (1991): Corrosion of Synthetic Inorganic Fibres in Cement Matrix. *Hungarian J. of Ind. Chem. Veszprém*, 19, 223-230.
- Yilmaz, V. T., y Glasser, F. P.**, (1991)a: Reaction of Alkali- Resistant Glass Fibres with Cement. Part 1. Review, Assessment and Microscopy. *Glass Tech.*, 32, 3, 91-8.

Yilmaz, V. T., y Glasser, F. P., (1991)b: Recation of alkali- resistant glass fibres with cement. Part 2. Durability in cement matrices conditioned with silica fume. *Glass Technology* , 32, 4, 138-47.

ÍNDICE DE FIGURAS, LÁMINAS Y TABLAS

	Pág.
FIGURAS	
<i>Figura 1.</i> -Curvas tensión-deformación para diferentes materiales	3
<i>Figura 2.</i> -Curvas de enfriamiento para un vidrio y un cristal	12
<i>Figura 3.</i> -Estirado a través de una hilera	21
<i>Figura 4.</i> -Estirado a partir de una varilla	22
<i>Figura 5.</i> -Obtención de fibra por soplado	23
<i>Figura 6.</i> -Centrifugado (proceso Hager)	24
<i>Figura 7.</i> -Proceso TEL	24
<i>Figura 8.</i> -Esquema del proceso de fabricación de fibras por el método de estirado a través de una hilera, mostrando el aspecto final de los productos destinados a la comercialización	25
<i>Figura 9.</i> -Procedimiento de fabricación de fibra óptica	26
<i>Figura 10.</i> -Propagación de una grieta en un <i>composite</i> de fibra corta	29
<i>Figura 11.</i> -Horno de cubilote	42
<i>Figura 12.</i> -Horno eléctrico	42
<i>Figura 13.</i> -Sistema de fibrado de lana de rocas y escorias	43
<i>Figura 14.</i> -Proceso de fabricación de lana mineral	45
<i>Figura 15.</i> -Localización de las muestras en el mapa de la isla de Tenerife	52
<i>Figura 16.</i> -Secuencia de imágenes típica de microscopía de calefacción	55
<i>Figura 17a.</i> -Estructura completa del horno empleado en la obtención de la fibra <i>17b.</i> -Detalle del mecanismo de fibrado	57
<i>Figura 18.</i> -Esquema del dispositivo a flexión de las probetas de cemento con fibra	65
<i>Figura 19.</i> -Clasificación TAS de las rocas muestreadas	69
<i>Figuras 20-22.</i> -Difractogramas de rayos X para las rocas muestreadas	72-74

	Pág.
<i>Figura 23.</i> -Variación de log η con la temperatura para las rocas originales	80
<i>Figura 24.</i> -Curva característica de viscosidad-temperatura para un vidrio	80
<i>Figura 25.</i> -Representación, en gráficas de log η frente a T, de los valores experimentales de viscosidad, de los calculados a partir de la composición y de las curvas VFT deducidas a partir de ambos casos	86
<i>Figura 26.</i> -Efecto, en el <i>Módulo de Acidez</i> , de la adición de CaCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ a las rocas B1, B2 y B5.	88
<i>Figura 27.</i> -Difractogramas de rayos X de las fibras experimentales	96
<i>Figuras 28-29.</i> -Diagramas ATD de las fibras experimentales	98-99
<i>Figura 30.</i> -Difractogramas de rayos X de las fibras comerciales	104
<i>Figura 31.</i> -Diagramas ATD de las fibras comerciales	104
<i>Figura 32.</i> -Evolución de los difractogramas para la muestra 1C15 tratada a 700°C, en función del tiempo	106
<i>Figuras 33-40.</i> -Evolución de los difractogramas de rayos X para las muestras experimentales tratadas 4h a diferentes temperaturas	110-117
<i>Figura 41.</i> -Variación de la pérdida en peso con el tiempo de tratamiento con NaOH 1N a 70°C	125
<i>Figuras 42-46.</i> -Contenido en Si, Al, Fe, Ca y K de los filtrados directos y tras lavar con ácido acético. Tratamiento NaOH 1N a 70°C	129-137
<i>Figuras 47-50.</i> -Espectros XPS para las regiones Ca2p, Si2p y Al2p de las muestras 1C, 2C, 5D y CF tratadas en NaOH 4 días, sin lavar y lavadas con ácido acético	141-142
<i>Figura 51.</i> -Variación de la pérdida en peso con los días de tratamiento en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. a 70°C	150
<i>Figuras 52-55.</i> -Contenido en Si, Al, Fe y Na+K de los filtrados directos y tras lavar con ácido acético. Tratamiento $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. a 70°C	153-156
<i>Figuras 56-58.</i> -Espectros XPS para las regiones Ca2p, Si2p y Al2p de las muestras 1C, 2C y 5D tratadas en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 4 días, sin lavar y lavadas con ácido acético	159-160
<i>Figuras 59-60.</i> -Contenido en Si, Al, Fe, Ca, Mg y K de los extractos de lavado de las fibras 5 y 5C tratadas con NaOH 1N a 70°C, con tratamiento térmico previo	177-179
<i>Figuras 61-62.</i> -Contenido en Si, Al, Fe, Mg y Na+K de los extractos de lavado de las fibras 5 y 5C tratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. a 70°C, con tratamiento térmico previo	184-185
<i>Figura 63.</i> -Resistencia a la flexión de las probetas de cemento con fibra	190

LÁMINAS

	Pág.
<i>Lámina 1.</i> -Petrografía de las rocas seleccionadas	77
<i>Lámina 2.</i> -Micrografías MEB de las fibras originales	93
<i>Lámina 3.</i> -Micrografías MET de las fibras originales	95
<i>Lámina 4.</i> -Micrografías MEB de las fibras comerciales	103
<i>Lámina 5.</i> -Micrografías MEB de las fibras tras los ensayos de tratamiento térmico	119
<i>Lámina 6.</i> -Micrografías MEB de las fibras tratadas con NaOH 1N a 70°C 4 días	145
<i>Lámina 7.</i> -Micrografías MEB de las fibras tratadas con NaOH 1N a 70°C durante tiempos prolongados	149
<i>Lámina 8.</i> -Micrografías MEB de las fibras tratadas con Ca(OH) ₂ saturado a 70°C 4 días	163
<i>Lámina 9.</i> -Micrografías MEB de las fibras tratadas con Ca(OH) ₂ saturado a 70°C tras tiempos prolongados	167
<i>Lámina 10.</i> -Micrografías MEB de las fibras con tratamiento térmico breve a 600°C	173
<i>Lámina 11.</i> -Micrografías MEB de las fibras 5 y 5C tratadas con NaOH 1N, a 70°C, tras 14 días y sometidas previamente a un tratamiento térmico a 600°C 60 min	181
<i>Lámina 12.</i> -Micrografías MEB de las fibras 5 y 5C tratadas con Ca(OH) ₂ sat., a 70°C, tras 28 días y sometidas previamente a un tratamiento térmico a 600°C 60 min	187

TABLAS

	Pág.
<i>Tabla 1.</i> -Puntos de fusión y temperaturas máximas de trabajo para diversas fibras inorgánicas sintéticas	8
<i>Tabla 2.</i> -Propiedades típicas de algunas fibras	10
<i>Tabla 3.</i> -Clasificación de los constituyentes de los vidrios convencionales	13
<i>Tabla 4.</i> -Composición y propiedades de algunos tipos de fibra de vidrio	19
<i>Tabla 5.</i> -Procedimiento de fabricación de fibra de vidrio	21
<i>Tabla 6.</i> -Algunas aplicaciones de los materiales plásticos reforzados con fibra	30
<i>Tabla 7.</i> -Coeficientes de conductividad térmica para diversos materiales	35
<i>Tabla 8.</i> -Coeficientes de absorción sonora para diferentes materiales	37
<i>Tabla 9.</i> -Composición media en % en peso de las rocas basálticas	47
<i>Tabla 10.</i> -Composición química del cemento tipo Portland empleado	64
<i>Tabla 11-12.</i> -Análisis químico, en % en peso, de elementos mayores y menores para las rocas muestreadas	70-71
<i>Tabla 13.</i> -Temperaturas de los puntos fijos de viscosidad determinados por microscopía de calefacción	79
<i>Tabla 14.</i> -Expresión de la ecuación VFT a partir de los valores experimentales de la viscosidad	83
<i>Tabla 15.</i> -Valores de la temperatura para puntos fijos de viscosidad, calculados a partir de la composición química (tabla 11) por la expresión (8)	85
<i>Tabla 16.</i> -Expresión de la ecuación obtenida a partir de las temperaturas calculadas mediante la expresión (8), recogidas en la tabla 15	85
<i>Tabla 17.</i> -Módulo de Basicidad y Acidez para las rocas muestreadas	88
<i>Tabla 18.</i> -Composiciones seleccionadas, y nomenclatura empleada para las fibras	89
<i>Tabla 19.</i> -Análisis químico de algunos elementos mayores para las fibras	90
<i>Tabla 20.</i> -Temperaturas de los efectos exotérmicos observados por ATD	97
<i>Tabla 21.</i> -Propiedades mecánicas de las fibras	100
<i>Tabla 22.</i> -Muestras de lana mineral comercial	101
<i>Tabla 23-24.</i> -Análisis químico y microanálisis EDX de las fibras comerciales	102

	Pág.
<i>Tabla 25.</i> -Resultados del examen visual respecto al color y al aspecto de las fibras experimentales tratadas durante 4h a diferentes temperaturas	107
<i>Tabla 26.</i> -Pérdida en peso de las muestras tratadas en NaOH 1N a 70°C	124
<i>Tabla 27.</i> -Valores de la pérdida en peso calculados a partir de los datos del análisis químico de las soluciones de lavado, y determinado experimentalmente (tabla 26), para 28 días	138
<i>Tabla 28.</i> -Microanálisis promedio MEB/EDX de las fibras 2C y 5D sin lavar y lavadas con ácido acético 2N tras 4 días de tratamiento en NaOH 1N a 70°C	143
<i>Tabla 29.</i> -Microanálisis promedio MEB/EDX de las fibras tratadas en NaOH 1N a 70°C	147
<i>Tabla 30.</i> -Pérdida en peso de las muestras tratadas en Ca(OH) ₂ sat a 70°C	151
<i>Tabla 31.</i> -Análisis químico de los filtrados obtenido por <i>Scarinci et al., 1984</i> , comparado con las muestras experimentales 1 y 5	157
<i>Tabla 32.</i> -Microanálisis promedio MEB/EDX de las fibras 2C y 5D sin lavar y lavadas con ácido acético 2N tras 4 días de tratamiento en Ca(OH) ₂ sat. a 70°C	161
<i>Tabla 33.</i> -Microanálisis promedio MEB/EDX de las fibras tratadas en Ca(OH) ₂ sat a 70°C	165
<i>Tabla 34.</i> -Microanálisis promedio MEB/EDX de las fibras 5 y 5C tratadas a 600°C en aire	171
<i>Tabla 35.</i> -Resistencia media a la flexión de las probetas de cemento con las diferentes fibras	189