

## ARTICULO DE REVISION

## Aplicación de las vermiculitas de Andalucía a la síntesis de cerámicas avanzadas

M. A. AVILES ESCAÑO, A. JUSTO ERBEZ, P. J. SANCHEZ SOTO, J. L. PEREZ RODRIGUEZ

Instituto de Ciencias de Materiales, Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Universidad de Sevilla, Apdo. 1115, 41080 Sevilla.

**RESUMEN.** Aplicación de las vermiculitas de Andalucía a la síntesis de cerámicas avanzadas.

Después de una introducción sobre la estructura de la vermiculita, en este trabajo se exponen en primer lugar las clásicas aplicaciones generales de las vermiculitas como material principalmente aislante y semirrefractario.

A continuación se muestran otras aplicaciones a las cuales pueden destinarse este tipo de silicatos: preparación de películas delgadas como aislantes térmicos para recubrimiento de fibra de vidrio y como espumas rígidas inorgánicas.

Después se describen brevemente los yacimientos de vermiculita existentes en Andalucía y sus características químicas y mineralógicas generales. Seguidamente, se exponen y discuten las nuevas aplicaciones en las cuales se investiga actualmente utilizando las materias primas anteriores: (1) materiales piro-expandidos; (2) vidrios y materiales vitrocerámicos; (3) síntesis de nitruros y sialones.

Se muestran algunos resultados de gran interés que ilustran sobre la importancia y las posibilidades de utilización de vermiculitas existentes en Andalucía como materia prima de síntesis de materiales avanzados, en las cuales nuestro grupo de investigación centra actualmente su interés.

**PALABRAS CLAVE.** Vermiculitas, cerámicas avanzadas, síntesis, nitruros, sialón, expansión.

### 1. INTRODUCCION

Las materias primas más usadas en la síntesis de materiales cerámicos son los minerales de la arcilla, debido a su abundancia y amplia distribución en la corteza terrestre, así como a sus propiedades físico-químicas (1-5). Se trata de silicoaluminatos hidratados, la mayoría de pequeño tamaño de partícula, los cuales desarrollan una cierta plasticidad al mezclarse con agua, facilitando así el procesado posterior (1, 2).

Un material muy interesante para estudiar sus propiedades y nuevas aplicaciones es la vermiculita. Este mineral es un silico-aluminato laminar de tamaño macroscópico que posee una importante cantidad de magnesio en su composición. En sentido estricto, la vermiculita no es un mineral de la arcilla. Las vermiculitas son minerales formadores de rocas, los cuales desarrollan cristales macroscópicos de hábito micáceo (1-3, 5).

La estructura de la vermiculita fue establecida por Mathieson y Walker en 1954 (6) como un silicato laminar de tres capas, cuya lámina está formada por una capa de iones

**ABSTRACT.** Application of Andalusian Vermiculites for the synthesis of advanced ceramics.

After a brief introduction on the structure of vermiculite, their general applications as insulating and semirefractory materials are shown.

Next, other applications of vermiculite are described: preparation of thermal insulating films used as coating of glass fibers and inorganic rigid foams.

After the above exposition, the vermiculite deposits of Andalusia and their general chemical and mineralogical characteristics are briefly described and summarized. The new applications of vermiculite from Andalusia that are now under research are discussed: (1) pyro-expanded materials, (2) glass and glass-ceramic materials, and (3) synthesis of nitrides and sialon.

Some results of great interest are shown to illustrate the importance and the possibilities of application of vermiculite from Andalusia as raw material in the synthesis of advanced materials, in which our research group is currently involved.

**KEY WORDS.** Vermiculite, Advanced Ceramics, Synthesis, nitrides, sialon.

Mg(II) y Fe(II) octaédricamente coordinados entre dos capas de tetraedros silico-oxígeno (fig. 1). Las sustituciones isomórficas en la vermiculita son muy frecuentes y ocurren principalmente en las capas tetraédricas, sustituyéndose Si(IV) por Al(III). Esta deficiencia de carga positiva se compensa, en parte, por otras sustituciones en las posiciones octaédricas de Mg(II) por Al(III) y Fe(III), pero la lámina queda siempre con una carga residual negativa que se compensa por la entrada de cationes de cambio en el espacio interlaminar, generalmente iones Mg(II). Este espacio es accesible también a las moléculas de agua. En estado totalmente hidratado, todos los sitios están ocupados por moléculas de agua, resultando un espacio basal de 14,8 Å. La capacidad de cambio catiónico de la vermiculita es alta, pudiendo estar su valor comprendido entre 110 y 180 meq/100 g.

La principal característica de la vermiculita desde el punto de vista industrial es su capacidad de exfoliación cuando el mineral se calienta bruscamente a alta temperatura (3,7-11). Esto se debe a la salida explosiva de las moléculas de agua que se encuentran entre las láminas del silicato, produciéndose una expansión de hasta 20 ó 30 veces la del material original. Los paquetes laminares iniciales se retuer-

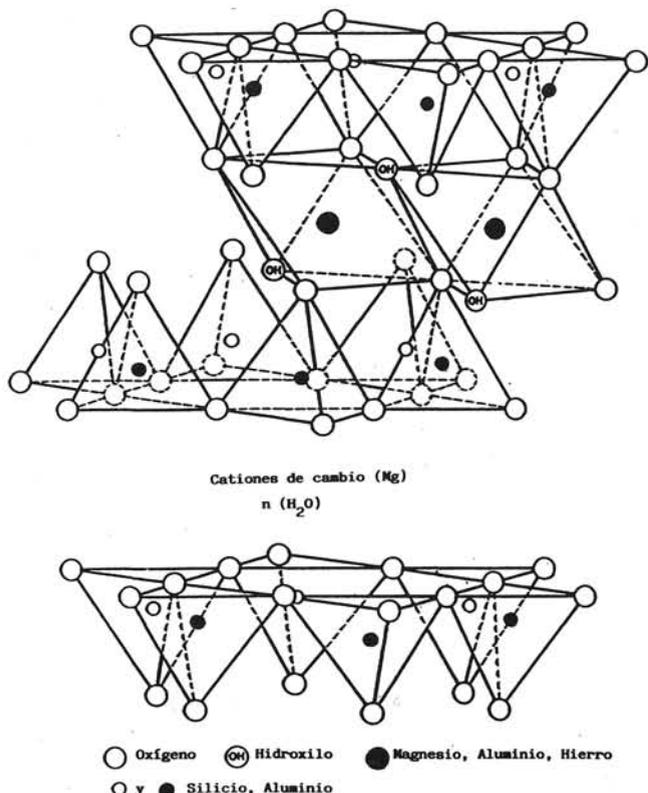


Fig. 1. Esquema de la estructura de la vermiculita.

cen en la expansión como un gusano («vermicularis» = en forma de gusano), volviéndose ligeros y porosos. De este modo se obtiene un material de muy baja densidad que posee múltiples aplicaciones como aislante térmico, acústico, químico y mecánico, en protectores contra incendios, en semirrefractarios, fabricación de hormigones ligeros, como soporte inerte, y otras (3, 10, 11). Se utiliza en una variedad de industrias incluyendo construcción, ingeniería, agricultura y horticultura, así como en metalurgia. Baste señalar que la temperatura máxima de utilización de materiales expandidos a base de vermiculita resulta ser alta en comparación a la de otros materiales aislantes generalmente utilizados (fig. 2) (11).

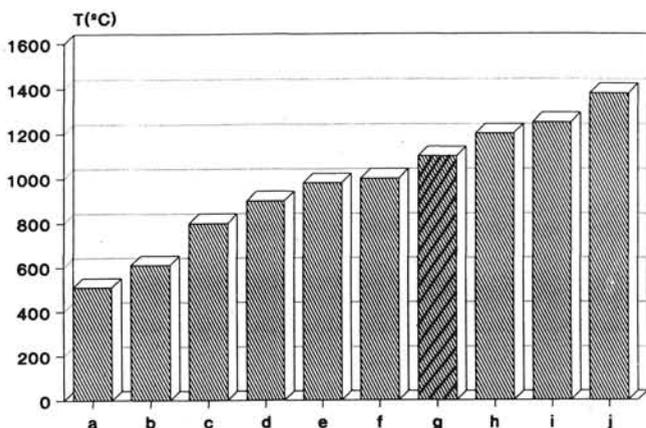


Fig. 2. Temperatura máxima de servicio de los materiales más usados como aislantes térmicos (11): a) fibra de vidrio (borosilicato), b) asbesto, c) lana mineral, d) perlita expandida, e) silicato de calcio, f) fibra de sílice, g) vermiculita, h) diatomita, i) fibra de aluminosilicato (estándar), j) fibra de aluminosilicato (de alta temperatura).

En el campo de la metalurgia, la vermiculita expandida puede ser utilizada para mantener el metal caliente durante algún tiempo, o bien para asegurar el enfriamiento gradual de aleaciones de aceros especiales que sean sensibles a un enfriamiento rápido (11). Algunas propiedades físicas típicas de materiales comerciales conteniendo vermiculita se muestran en la tabla I.

TABLA I  
PROPIEDADES FÍSICAS DE VERMICULITA EXPANDIDA (EXFOLIADA)

Densidad.....	56-192 g/l
Temperatura de sinterización.....	~1.260 °C
Punto de fusión.....	~1.315 °C
Capacidad calorífica.....	840 J/Kg°C
Gravedad específica.....	2,6
Conductividad térmica.....	0,062-0,065 W/m²°C

En ingeniería, por ejemplo, se ha citado (3) que un edificio de 30 pisos hecho de hormigón que contenga vermiculita pesa unas 5.000 toneladas, mientras que sin vermiculita pesaría ¡19.000 toneladas!

De este modo, el término genérico «vermiculita» posee un doble significado tanto refiriéndose al mineral en sí como en un sentido comercial. En el primer caso, se refiere a un mineral individual con una determinada composición química; en el segundo, una vermiculita industrial se refiere a cualquier miembro de una familia de silicatos hidratados de tipo ferro-alumínico-magnesianos (interestratificados mica/vermiculita, mezclas de mica y vermiculita, flogopitas, etc.) que se caracterizan por su capacidad de expansión por calentamiento brusco y, en consecuencia, reciben aplicación tecnológica que abarca las tres grandes divisiones señaladas anteriormente: uso como agregado refractario, aislante y en agricultura (11).

Sin embargo, y sin restar importancia a las aplicaciones anteriores, durante los últimos años se están investigando nuevas aplicaciones de los silicatos laminares, en las cuales utilizando principios conocidos desde hace tiempo y reacciones químicas sencillas cuyos mecanismos están bien comprendidos, pueden abrir campos insospechados en el empleo de vermiculitas, montmorillonitas, hidrobiotitas e interestratificados clorita/vermiculita (4, 12). Destaquemos a continuación brevemente dos de estas nuevas aplicaciones para la vermiculita, relacionadas entre sí: preparación de películas delgadas como aislantes térmicos para recubrimiento de fibra de vidrio después de una delaminación química y espumas rígidas inorgánicas.

Una de las orientaciones en la búsqueda de nuevos materiales es en la preparación de polímeros inorgánicos que puedan sustituir con ventaja a los orgánicos, especialmente respecto a su comportamiento a altas temperaturas (13-15). También se presenta la necesidad de sustituir en lo posible al amianto, debido a su demostrada acción cancerígena. Al contrario de lo que ocurre con los polímeros orgánicos, no existen reglas sencillas para la síntesis de macromoléculas inorgánicas. Las únicas que pueden competir con las orgánicas son aquellas que incorporan porcentajes importantes de grupos orgánicos, como las siliconas.

Cuando se conoció con detalle la estructura supramolecular de los polímeros orgánicos cristalizados, ya fue posible pensar en estructuras inorgánicas análogas. La fuente más inmediata de láminas inorgánicas se encuentra dentro del grupo de los minerales de la arcilla. Estos presentan estructuras cristalinas laminares con una gran superficie en relación a su espesor (1-5). La carga negativa creada sobre las láminas por las sustituciones isomórficas se compensa por la introducción de cationes entre ellas, apilándose las láminas como las cartas de una baraja.

Se han propuesto varios métodos para disociar los cristales macroscópicos en sus láminas elementales, tales como tratamiento con peróxido de hidrógeno, radiación electromagnética, expansión mediante choque térmico e intercalación de otros iones como son los orgánicos en el espacio interlaminares (1-4, 7-12, 15-24). Los tres primeros producen materiales exfoliados, aunque los paquetes laminares contienen aún un gran número de láminas elementales, por lo cual la exfoliación no es perfecta desde el punto de vista supramolecular.

El método que consigue una delaminación más perfecta es el tratamiento con sales de alquilamonio, especialmente con las de butilamonio (12, 17). En este método, el catión butilamonio sustituye al magnesio en posiciones interlaminares. Al poner la vermiculita saturada en butilamonio en contacto con agua, se produce la entrada de ésta a las posiciones interlaminares por un fenómeno de tipo osmótico. Esta entrada de agua provoca el hinchamiento macroscópico de los cristales hasta 30 veces su tamaño original. Si una suspensión de vermiculita así delaminada se deja sedimentar y evaporar lentamente, se consigue un paralelismo casi completo entre las láminas. Para la obtención de películas de calidad y que puedan competir con ventaja con las orgánicas, es necesario tener en cuenta dos factores (12):

a) **Espesor de las láminas:** La interacción entre las láminas es de tipo iónico. La energía del enlace iónico es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, por lo que se anula a partir de unos 100 Å aproximadamente. Si se consigue una distribución de espesores laminares de tal manera que como máximo haya cuatro láminas unidad, está claro que ningún espacio vacío puede tener un espesor mayor de 36 Å, por lo que la interacción iónica entre todas las láminas será muy fuerte, no debilitando la estructura las irregularidades en el espesor de éstas. La contribución de las fuerzas de Van der Waals es muy pequeña.

b) **Diámetro de las láminas:** Las láminas adyacentes dejan huecos entre ellas. Cuando las láminas se someten a tracción, la rotura comienza por los huecos de mayor tamaño. A medida que disminuye el diámetro de las partículas, también lo hará el de los huecos que quedan entre ellas, por lo que se producirá un aumento en la resistencia a la tracción.

Teniendo en cuenta los dos factores comentados anteriormente, pueden fabricarse películas delgadas de vermiculita muy flexibles y prácticamente transparentes, con una resistencia a la tracción superior a las de polietileno (14, 15). Las suspensiones de vermiculita delaminada pueden utilizarse también para formar recubrimientos sobre superficies metálicas o sobre fibra de vidrio, consiguiéndose en muchos casos una adherencia excepcionalmente buena (12, 14, 15, 19, 20). Una aplicación particularmente útil es el sistema compuesto obtenido encapsulando fibra de vidrio, bien como fibras aisladas o en forma de tejido. Aunque el recubrimiento tiene entre 1.000 y 2.000 Å de espesor, consiste al menos en 100 láminas distribuidas en una capa continua, la cual protege al vidrio de la fusión al calentarlo por encima de su

temperatura de fusión. Además, las propiedades mecánicas de la fibra de vidrio así recubierta mejoran, como por ejemplo la resistencia a la tracción, la cual se duplica a temperatura ambiente (12).

Es necesario estabilizar estos recubrimientos, ya que al estar saturada la vermiculita en butilamonio, si se pone en contacto con agua, la película se destruye volviéndose a producir la dispersión de las láminas de vermiculita. La estabilización se logra cambiando los iones butilamonio por iones polivalentes, como Mg(II), Ca(II), etc. Para los recubrimientos de la fibra de vidrio se prefiere el catión amonio como ión interlaminares.

Una propiedad muy interesante es la elevada anisotropía térmica que presenta la vermiculita. La transmisión del calor a través de la lámina, es decir, a lo largo del eje cristalográfico c, es de 7 a 10 veces más pequeña que por la superficie de ésta, es decir, a lo largo de los ejes a y b. De esta manera, cuando se calienta una película de vermiculita, el calor se extiende por la superficie de ésta, irradiándose al exterior y penetrando muy poco a través de la lámina (12, 19, 20).

Un sistema adicional de acoplamiento se consigue agregando partículas de MgO de unos 10 µm a la suspensión de vermiculita delaminada. Estas partículas reaccionan con el agua disolviéndose lentamente y depositando un hidrato en forma de agujas (nematita). La capa de brucita de las láminas de vermiculita actúa como núcleos de cristalización, por lo que las agujas de nematita crecen a partir de los bordes de las láminas de vermiculita, como indica esquemáticamente la fig. 3. El crecimiento de estos cristales conduce a la formación de puentes de nematita entre los cristales de vermiculita. La estructura resultante es menos flexible que la de las películas, pero tiene una resistencia mayor (12).

Por último, si a la suspensión de vermiculita con MgO se le introducen pequeñas burbujas de aire, se produce espuma. Cuando se evapora el agua y se seca, el material obtenido puede tener una gran aplicación como aislante térmico. La densidad de esta espuma puede variarse dentro de unos límites muy amplios (21-24). En las formas de baja densidad, su resistencia a la compresión es comparable a la espuma de poliestireno y fenol-formaldehído, con la ventaja de que la espuma a base de vermiculita es totalmente incombustible y la temperatura de trabajo considerablemente superior. En las formas de alta densidad, poseen una resistencia similar o superior a las espumas de vidrio o de silicato cálcico.

## 2. YACIMIENTOS DE VERMICULITA EN ANDALUCIA

### 2.1. Características generales

Las primeras investigaciones sobre la localización, descripción, estudio físico-químico y génesis de vermiculita en

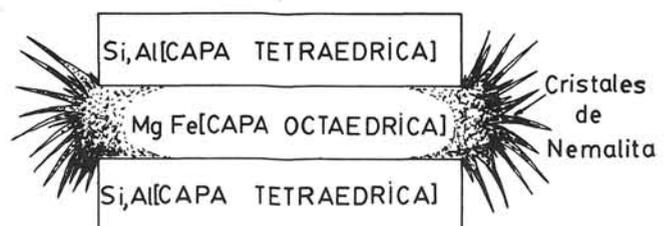


Fig. 3. Crecimiento de cristales de óxido de magnesio hidratado (nematita) a partir de vermiculita.

Andalucía se remontan a la década de los sesenta con un trabajo de Tesis Doctoral realizado por García Ramos (25) sobre la vermiculita existente en Santa Olalla de Cala (Huelva). Este trabajo se publicó en años siguientes (26-29). Posteriormente, se procedió a un estudio físico-químico y genético más amplio y sistemático sobre diversos yacimientos de vermiculita existentes en Andalucía (30-38). De este modo se han estudiado, principalmente, los yacimientos del Real de la Jara, El Ronquillo y Villanueva del Río y Minas en la provincia de Sevilla; Ojén (7 afloramientos) y Benahavis, en Málaga, así como los existentes en Almonaster la Real y el más conocido de Santa Olalla, éstos dos últimos en la provincia de Huelva. También se han estudiado muestras de vermiculita de otros yacimientos, como el de Burguillos del Cerro en Badajoz (33). En la fig. 4 se sitúan geográficamente los principales afloramientos existentes en la región andaluza.



- 1. Santa Olalla
- 2. El Real de la Jara
- 3. Almonaster
- 4. Villanueva del Río y Minas
- 5. El Ronquillo
- 6. Ojén (7 afloramientos)
- 7. Benahavis

Fig. 4. Afloramientos de vermiculita estudiados en Andalucía.

Los materiales se presentan generalmente en forma de paquetes laminares de unos 5 cm de diámetro (Ojén) con un color desde el verde manzana a verde oscuro, o bien como grandes láminas, algunas de ellas de hasta 10 cm o más de diámetro (Santa Olalla), de color verde oliva. Otras veces se presentan en forma de agregados de láminas muy finas con un diámetro máximo de 1 mm y de un color verde oscuro (Burguillos del Cerro).

Aunque algunos yacimientos pueden tener importancia industrial por su volumen, actualmente están poco explotados o abandonados hace años por su baja rentabilidad. Sin embargo, hasta bien entrada la década de los cincuenta se continuaba su explotación (33), como muestran los datos de producción anuales de vermiculita extraída de los yacimientos de Málaga (fig. 5).

## 2.2. Análisis químico

De acuerdo con los resultados obtenidos por análisis químico incluidos en la tabla II y correspondientes a una

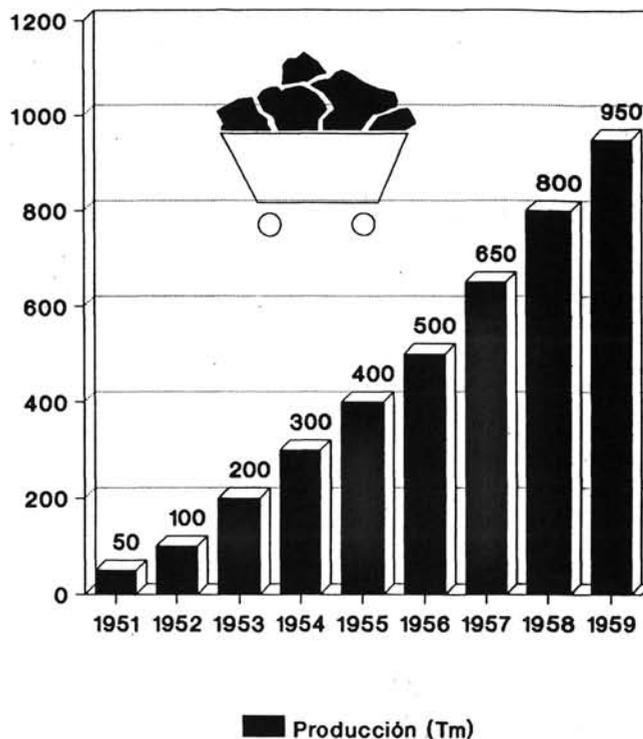


Fig. 5. Producción anual de vermiculita extraída de los yacimientos de Málaga (fuente ASFALTEX, S. A.) (33).

TABLA II

VALORES EXTREMOS Y PROMEDIO DE LOS ANALISIS DE LAS 24 MUESTRAS DE VERMICULITA

% en peso	Máximo	Mínimo	Medio
SiO <sub>2</sub>	45,20	36,17	41,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,93	10,90	13,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,03	1,03	3,58
FeO	5,27	1,15	2,97
TiO <sub>2</sub>	3,07	0,15	1,38
MgO	20,05	13,67	16,84
K <sub>2</sub> O	8,31	0,03	4,17
H <sub>2</sub> O (pérdida)	25,24	18,50	20,39
MnO	0,13	0,03	0,05

Trazas: Ni, Cr, Zn y Co.

serie de materiales representativos (24 muestras), los valores máximos y mínimos caen dentro de lo esperado para vermiculitas puras o vermiculita con mica (flogopita y/o biotita) o interstratificados mica-vermiculita, conteniendo indicios de la presencia de elementos como manganeso, níquel, cromo, zinc y cobalto (39, 40).

No son muy significativas las variaciones que cabe esperar en el contenido de los átomos que forman la celda unidad. Así, por ejemplo, en la tabla III se da el valor medio de las fórmulas estructurales de las vermiculitas de diversos afloramientos representativos, calculado a partir de los datos químicos. Se observa que el silicio ocupa más de tres posiciones tetraédricas y el aluminio menos de una. Todas

TABLA III  
RESUMEN DE LAS FORMULAS ESTRUCTURALES DE LAS VERMICULITAS

		$(\text{Si, Al})^{\text{IV}} (\text{Al, Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ti, Mg})^{\text{VI}} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$			
		Sta. Olalla	El Real de la Jara	Almonaster	Ojén
Capa tetraédrica	Si	3,20	3,12	3,19	3,07
	Al	0,80	0,88	0,81	0,93
Capa octaédrica	Al	0,43	0,31	0,66	0,29
	Fe <sup>3+</sup>	0,11	0,13	0,15	0,27
	Fe <sup>2+</sup>	0,22	0,15	0,14	0,20
	Ti	0,02	0,03	0,03	0,14
	Mg	2,01	2,24	1,68	1,93

las muestras estudiadas poseen suficiente aluminio para completar la capa tetraédrica. No obstante, se ha observado que las vermiculitas procedentes del yacimiento de Almonaster contienen más aluminio en coordinación octaédrica que el resto, las de El Real de la Jara presentan valores medios, las de las zonas ultrabásicas de Málaga los valores más bajos y las de Santa Olalla variables (32-35). Por último, en ninguna de las vermiculitas estudiadas el Fe(III) ocupa más de 0,50 posiciones octaédricas. En todas las vermiculitas estudiadas el catión de cambio es magnesio.

### 2.3. Mineralogía

En general, sobre la base de resultados obtenidos por difracción de rayos X y teniendo en cuenta los datos de análisis químico, estos materiales se pueden dividir en dos grupos: vermiculitas puras y vermiculitas mezcladas con mica (flogopita y/o biotita) o interstratificados mica-vermiculita.

El grupo de las vermiculitas puras (Santa Olalla, El Real de la Jara, Ojén) presentan difracciones similares, que corresponden a vermiculitas trioctaédricas (5, 39, 40). Después de saturación con potasio y calentamiento a 110 °C y 550 °C, todos los minerales a 14 Å contraen a 10 Å, lo cual indica que están ausentes las cloritas. En muestras orientadas se han observado difracciones muy débiles y anchas a 10,3-10,5Å, hecho que sugiere la presencia de relictos de mica en las vermiculitas (31-33). Las cloritas también están ausentes en el grupo de muestras compuesto de vermiculita y mica con indicios de interstratificaciones mica-vermiculita (Burguillos del Cerro), siendo mayor el contenido en potasio debido a la presencia de mica en la interstratificación (33). La presencia de este tipo de mineralogía repercutirá en algunas de las propiedades de estos materiales y, por tanto, en sus aplicaciones.

## 3. APLICACIONES DE LAS VERMICULITAS

### 3.1. Materiales expandidos

Como se mencionó en la introducción, la principal característica de la vermiculita desde el punto de vista industrial es su capacidad de exfoliación (20-30 veces la del material original) cuando el mineral se calienta bruscamente a alta

temperatura debido a la salida explosiva de las moléculas de agua que se encuentran entre las láminas del silicato. Autores como Midgley y Midgley (7) y posteriormente Couderc y Douillet (10) encontraron que la mayor expansión se alcanza en el caso de existir interstratificados regulares mica-vermiculita. Estos últimos autores asociaron este hecho a que durante el «choque térmico» las moléculas de agua de las láminas de vermiculita chocan contra las láminas de mica, produciéndose una mayor separación entre ellas.

Este tipo de delaminación térmica es la más antigua y la que se utiliza aún hoy en día con mayor extensión en la industria, realizándose en la actualidad intentos para mejorarla.

Nuestro grupo de trabajo ha realizado un estudio experimental de la expansibilidad de vermiculitas procedentes de diversos yacimientos, especialmente en Andalucía (37). La expansibilidad se midió como el cambio en densidad aparente (densidad sin compactar) producido en un volumen conocido de vermiculita original y exfoliada al introducir el material original hasta 15 minutos en un horno eléctrico calentado a 600 y 900 °C. Algunas de las muestras sometidas a choque a 600 °C, también lo fueron después a 900 °C. La expansibilidad se midió además después de calentamiento dinámico a 600 °C con una velocidad de 7 °C/min. Aunque la exfoliación industrial se realiza usualmente con un tiempo de retención en el horno de 4 a 8 segundos para reducir la flexibilidad y tenacidad del producto final (9), en otras experiencias realizadas en nuestro laboratorio, se utilizaron períodos de tiempo mayores hasta alcanzar un peso constante. Algunos resultados obtenidos se han seleccionado y se presentan en la tabla IV. En general, las densidades medidas a 900 °C indican que estas vermiculitas originan buenos productos piro-expandidos o exfoliados, especialmente las muestras de Ojén (OJ1 y OJ2). El choque térmico a 600 °C también produce expansión, siendo bastante similares las expansibilidades de las muestras de Santa Olalla (SO1, SO2), y Burguillos (BU1) a las obtenidas a 900 °C. No obstante, las muestras pre-expandidas primero a 600 °C sufren otra pequeña expansión a 900 °C. Los productos originados son ligeramente más densos que cuando se calientan directamente a 900 °C.

TABLA IV

DENSIDADES (g/l) Y EXPANSIBILIDADES (k) DE VERMICULITA PROCEDENTE DE DISTINTOS AFLORAMIENTOS SOMETIDAS A DIFERENTES TEMPERATURAS Y VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO: OJ1 y OJ2, OJEN; SO1 y SO2, SANTA OLALLA; BU1, BURGUILLOS

Muestra	Original g/l	a		b		c		d
		g/l	k	g/l	k	g/l	k	
OJ1	392	237	1,65	167	2,34	108	3,63	184
OJ2	357	236	1,36	151	2,36	96	3,71	136
SO1	359	227	1,58	183	1,96	171	2,09	191
SO2	589	493	1,19	394	1,49	346	1,70	354
BU1	1.026	226	4,54	173	5,96	165	6,22	169

$$k = \frac{\text{densidad muestra original}}{\text{densidad muestra expandida}}$$

a: 600 °C, velocidad de calentamiento 7 °C/min.

b: 600 °C, choque térmico.

c: 900 °C, choque térmico.

d: 900 °C, choque térmico después de 600 °C, y enfriamiento.

En otra serie de ensayos se encontró que todas las muestras estudiadas expanden al calentarse dinámicamente a 600 °C, siendo el efecto más acusado en aquellas que presentaron mayores expansibilidades en las primeras experiencias (BU1, por ejemplo).

Las muestras que poseen los valores más altos de expansión no son vermiculitas puras, sino materiales naturales compuestos de mica y vermiculita o interestratificados mica/vermiculita y vermiculita (33), lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores (7, 10, 11). Sin embargo, no existe una explicación simple para el mecanismo de expansión térmica de vermiculita. Se relaciona con la pérdida de agua, pero otros factores como son la presencia de mica alterada, pérdida parcial de grupos OH estructurales y la propia composición química han de tenerse en cuenta a la hora de un análisis global de los procesos que ocurren en el transcurso del tratamiento térmico de estos materiales (38).

### 3.2. Síntesis de vidrios y materiales vitrocrystalinos

A principio de la década de los ochenta, Rincón (41) obtuvo una serie de vidrios susceptibles de dar lugar a diversos materiales vitrocerámicos a partir de materias primas naturales de tipo micáceo (moscovita, lepidolita y vermiculita) junto con ambligonita, bórax o escorias de la fabricación de fósforo. La vermiculita empleada por este autor fue la que se encuentra en Santa Olalla de Cala (Huelva). Los materiales obtenidos presentaban un gran interés, con una superficie brillante de aspecto metalizado e incluso iridiscente con efecto aventurina. Estos vitrocerámicos pertenecen al sistema de composición  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  y su microestructura y propiedades han sido recientemente estudiadas (42). Poseen aplicaciones decorativas en arquitectura, así como otros usos derivados de sus relativos bajos coeficientes de expansión térmica, lo que hace muy interesante su empleo como materiales avanzados. Además de lo anterior, la utilización de materias primas nacionales de bajo costo (residuos procedentes de lavaderos de caolín, escorias de la fabricación de fósforo, etc.) revaloriza aún más la utilidad de estas investigaciones.

### 3.3. Síntesis de nitruros y sialones

En los últimos años, los materiales que contienen nitrógeno incorporado han atraído mucha atención en investigación debido a sus interesantes aplicaciones en ingeniería como materiales estructurales con altas prestaciones termomecánicas, destacando los obtenidos por síntesis en el sistema Si-Al-O-N (sialones) (43-49). Polvos de sialón se obtienen a partir de materias primas baratas y relativamente puras como son los silicatos de aluminio (caolín, arcillas, ...) mediante reducción y nitruración a alta temperatura, empleándose carbón (reducción carbotérmica) o, menos frecuentemente, polvos metálicos de aluminio, en atmósfera de nitrógeno o amoníaco (46-48). Sin embargo, también es factible la obtención de materiales avanzados como nitruros y sialones a partir de silicatos de magnesio (sepiolita, hectorita, y otros) (50-52). De mayor interés puede resultar en este tipo de síntesis el uso de silicatos de aluminio y magnesio como materia prima, tal es el caso de la vermiculita, con la que nuestro grupo de trabajo está realizando diversas investigaciones.

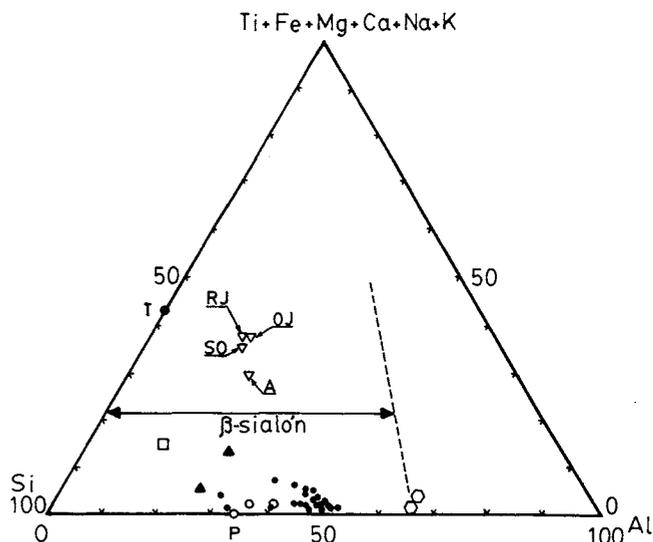
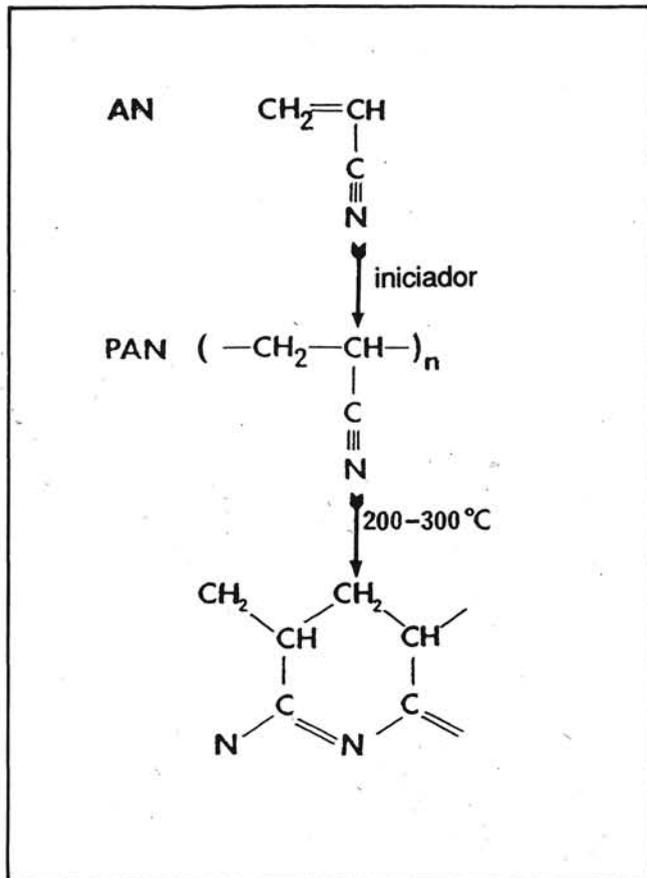


Fig. 6. Representación ternaria de la composición molar del sistema Si-Al-(Ti + Fe + Mg + Ca + Na + K) para los diferentes materiales naturales usados en la obtención de  $\beta$ -sialón por reducción carbotérmica: caolines y arcillas caoliniticas (●), arcillas iliticas y montmorilloniticas (▲), materiales pirofiliticos (○), pirofilita teórica (P), talco teórico (T), silimanita y materiales similares (△), vidrios volcánicos (□) (adaptado de ref. 48). En el diagrama se han representado las composiciones correspondientes a una serie de vermiculitas de Andalucía (▼) (RJ, Real de la Jara; OJ, Ojén, SO, Santa Olalla; A, Almonaster) (adaptado de ref. 48).

Por ejemplo, en la fig. 6 se ha representado en un diagrama ternario de composición química la composición molar de diferentes materiales naturales utilizados en la obtención de polvos de  $\beta$ -sialón por reducción carbotérmica (48). En este diagrama se han incluido los datos químicos de algunas muestras de vermiculita de Andalucía. Aunque la reducción carbotérmica de la mezcla de estas materias primas directamente con carbón resulta efectiva, en el caso de minerales con estructura laminar, como la vermiculita, el rendimiento de la reacción se podría mejorar debido a la dificultad de contacto entre el carbono y los átomos de silicio y aluminio fuertemente empaquetados en la estructura del silicato original. En consecuencia, otras aproximaciones atractivas pueden emplearse en el procesado de este tipo de materiales conociendo las propiedades físico-químicas de los silicatos laminares. De este modo, con objeto de conseguir una mezcla más íntima en el producto de partida, se utiliza un compuesto orgánico intercalado (17, 53-56), el cual se somete posteriormente a carbonización (50, 57-59).

El compuesto orgánico intercalado debe ser lo suficientemente estable como para que no se descomponga y desprenda en el transcurso de la reacción. Se intercala un monómero que después se polimeriza dentro del espacio interlamina. Posteriormente se somete a un tratamiento térmico de pirólisis, produciendo el carbón necesario, el cual queda finalmente dividido y mezclado con el producto de partida. Un polímero de gran interés para estas aplicaciones es el poliácilonitrilo (PAN), el cual se usa industrialmente como precursor de fibras de carbono de alta resistencia térmica y mecánica (60-62). El polímero, cuando se trata a unos 200 °C al aire (Esquema I), se cicla y se oxida parcialmente, adquiriendo una gran resistencia térmica y química a la descomposición. Nuestro grupo de trabajo está actualmente investigando este tipo de procesos utilizando vermiculitas de Andalucía. Para ello, se intentan controlar todas



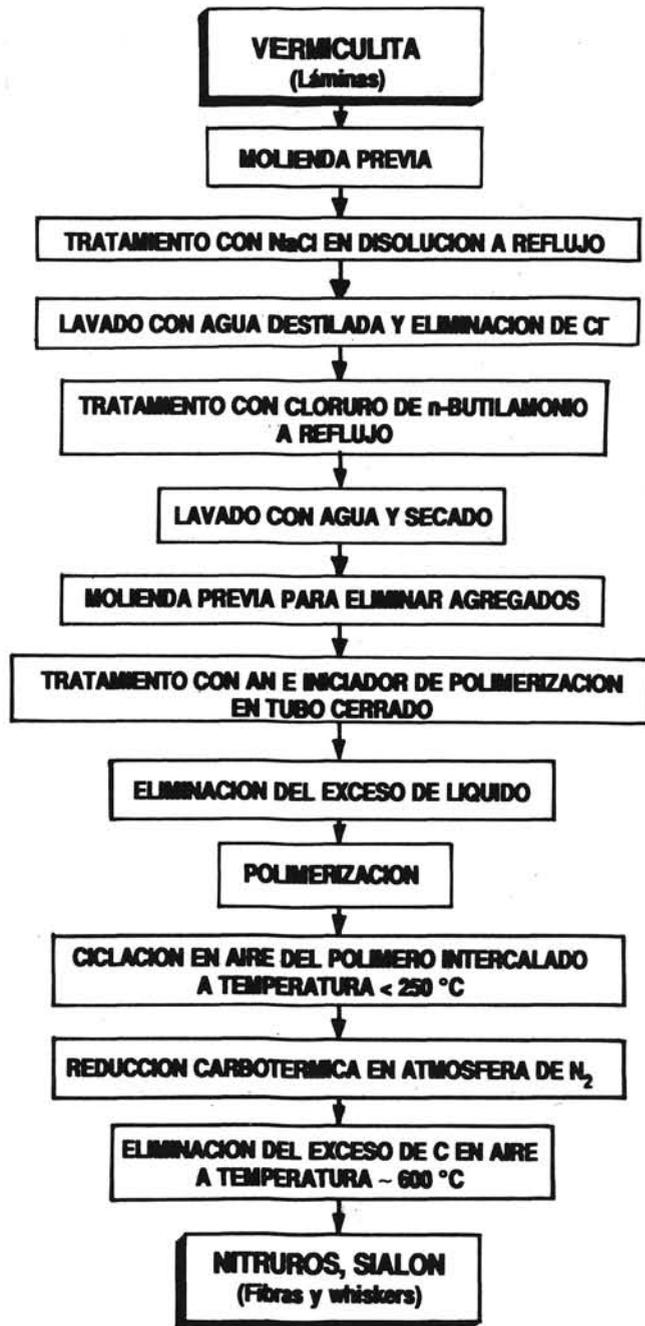
Esquema 1. Evolución del PAN con la temperatura.

las etapas del procesado. A partir de numerosas experiencias previas, se ha concluido que lo más factible es partir de vermiculita sódica, formando en primer lugar un complejo de alquilamonio en el espacio interlamilar. Estas etapas intermedias facilitan la intercalación con AN y aumentan la cantidad total de material orgánico intercalado y, por consiguiente, de carbono e incluso nitrógeno. El proceso seguido para la obtención de materiales cerámicos avanzados (nitruros y sialones) por reducción carbotérmica de vermiculita se muestra en el Esquema II.

En un trabajo previo de los autores (63) se caracterizaron estos compuestos de intercalación como precursores en la reducción carbotérmica y se estudió su estabilidad térmica. En la fig. 7 se han incluido los espectros IR del PAN y del PAN ciclado por tratamiento térmico a unos 200 °C, detectándose las bandas propias de grupos  $\text{CH}_2$  (2.930 y 1.465  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $\text{CH}$  (2.890 y 1.430  $\text{cm}^{-1}$ ), así como una muy intensa del grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  (2.240  $\text{cm}^{-1}$ ). Cuando el PAN se cicla, se observa una disminución en la intensidad de esta banda  $\text{C}\equiv\text{N}$ , la cual además se desplaza a 2.180  $\text{cm}^{-1}$  por estar los grupos que quedan conjugados con dobles enlaces, de acuerdo con el esquema I (60), y aparece también una banda ancha centrada a 1.590  $\text{cm}^{-1}$  asignada a grupos  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}=\text{N}$ .

En cuanto a la estabilidad térmica de los complejos con vermiculita se comprobó que, al calentarlos al aire, el catión butilamonio se descompone a unos 200 °C, quedando amonio en posiciones interlaminares; estos cationes se eliminan después a 600 °C.

Por difracción de rayos X también se ha comprobado la formación del complejo vermiculita-poliacrilonitrilo (fig. 8), pasando al espaciado basal original de 14,3 Å a



Esquema 2. Proceso seguido para la obtención de materiales cerámicos por reducción carbotérmica de vermiculita.

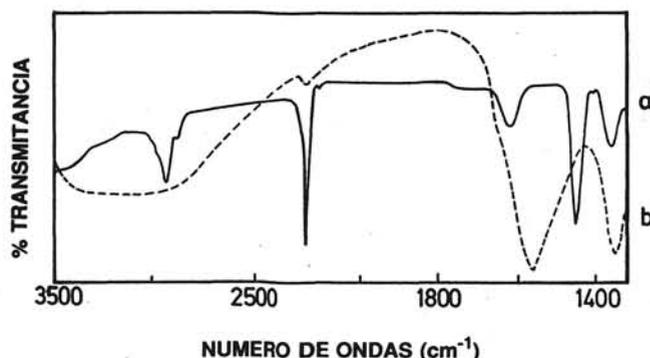


Fig. 7. Espectros de Infrarrojos de: a) PAN, b) PAN ciclado (63).

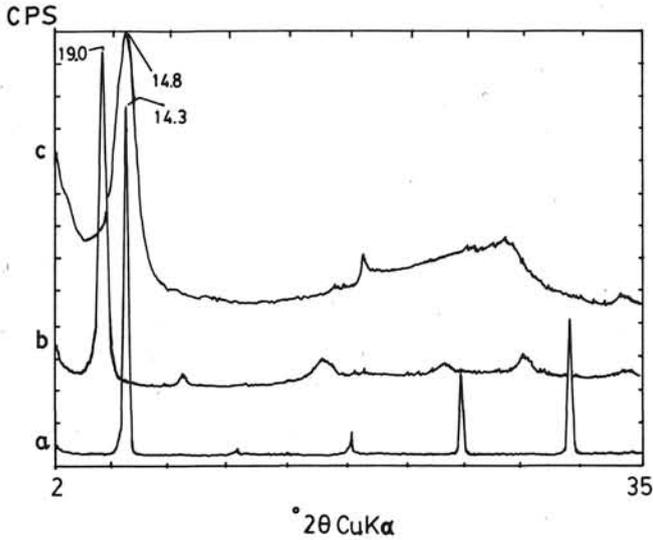


Fig. 8. Diagramas de Difracción de Rayos X de: a) Vermiculita-butilamonio, b) Vermiculita-butilamonio-PAN, c) Vermiculita-butilamonio-PAN ciclado.

19,0 Å y finalmente a 14,8 Å cuando se ha ciclado el polímero en el espacio interlamilar tratando térmicamente a 200 °C en aire.

Cuando se trata térmicamente en atmósfera de nitrógeno, se produce la reducción carbotérmica y la nitruración reac-

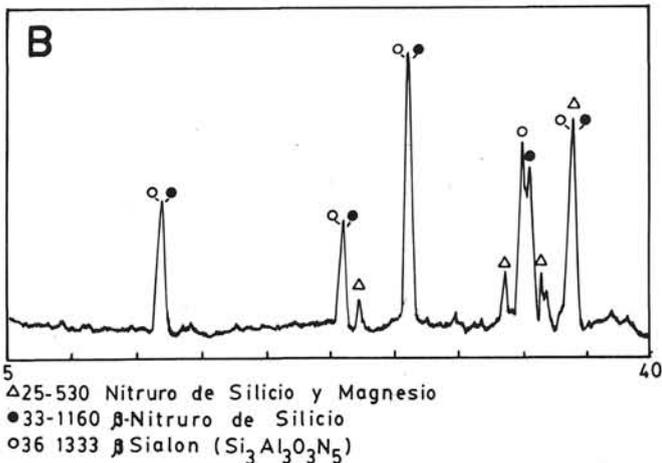
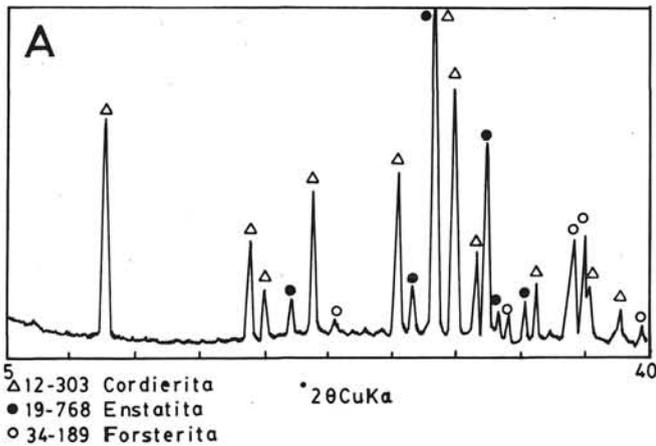


Fig. 9. Diagramas de Difracción de Rayos X de los productos de reducción carbotérmica a 1.400 °C: a) Vermiculita-butilamonio, b) Vermiculita-butilamonio-PAN ciclado.

tiva de los precursores anteriores. Así, por ejemplo, tratando a 1.400 °C y una vez eliminado el exceso de carbón por tratamiento térmico a 600 °C en aire, se ha comprobado por difracción de rayos X (fig. 9) la formación de un producto conteniendo oxinitruro de silicio y aluminio o sialón (Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>), β-nitruro de silicio y nitruro de silicio y magnesio, como fases cristalinas principales. En contraste

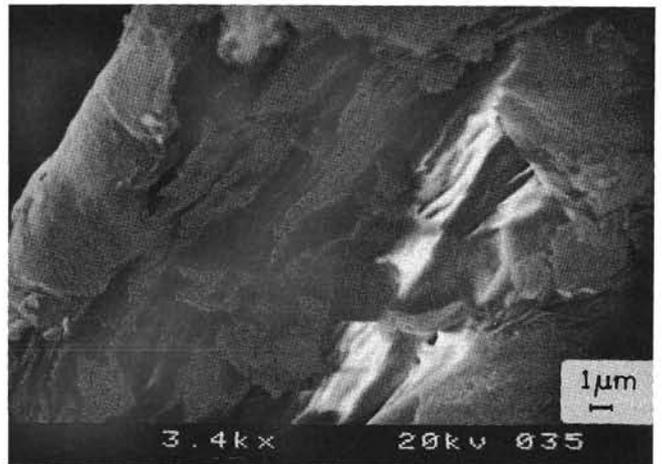
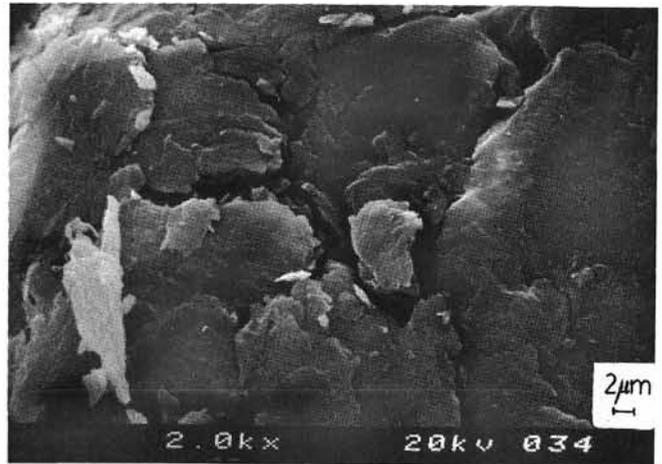


Fig. 10. Microfotografías de Microscopía Electrónica de Barrido del complejo vermiculita-butilamonio-PAN original.

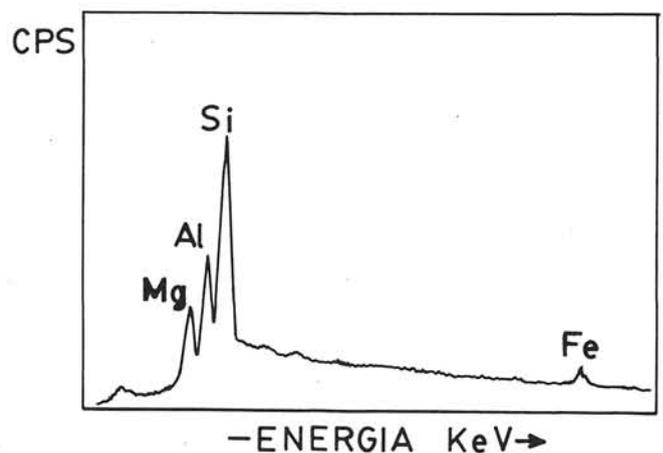


Fig. 11. Análisis por Energías Dispersivas de Rayos X del complejo vermiculita-butilamonio-PAN original.

con el resultado anterior, el tratamiento en las mismas condiciones del precursor vermiculita-butilamonio sin PAN produce cordierita ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ), enstatita ( $MgSiO_3$ ) y forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ).

En la fig. 10 se observan las microestructuras laminares presentes tanto en la vermiculita original como en el complejo vermiculita-butilamonio-poliacrilonitrilo, cuyo análisis por energías dispersivas se muestra en la fig. 11. Esta morfología se pierde en el proceso de reducción carbotérmica

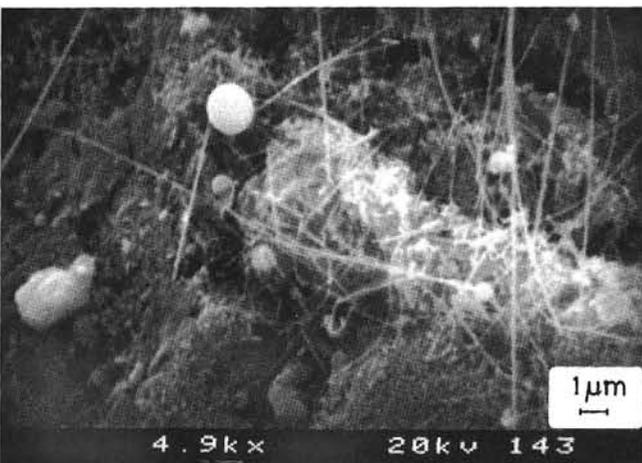
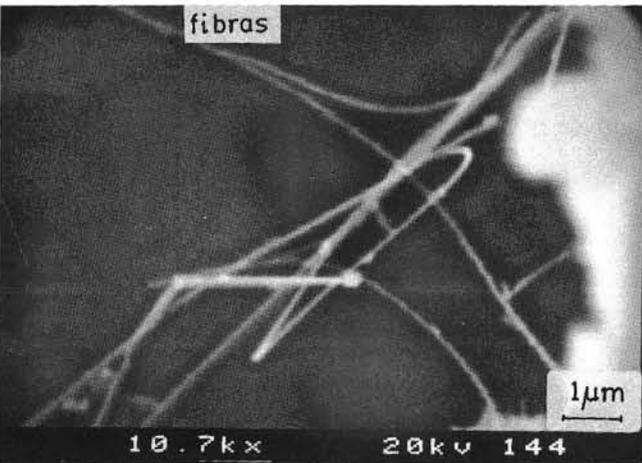


Fig. 12. Microfotografías de Microscopía Electrónica de Barrido del producto obtenido por reducción carbotérmica del complejo vermiculita-butilamonio-PAN ciclado a 1.400 °C.

ca, originándose microestructuras fibrosas y whiskers (fig. 12). El análisis por energías dispersivas incluido en la fig. 13 mostró diferentes composiciones químicas de estas fibras: 1. Silicio y aluminio (fig. 13a), correspondiendo probablemente a fibras de oxinitruro de silicio y aluminio y nitruro de silicio, y 2. Silicio y magnesio (fig. 13b), correspondiendo presumiblemente a nitruro de silicio y magnesio, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X (fig. 9). Actualmente se está llevando a cabo un estudio más detallado de estos materiales fibrosos con un detector capaz de analizar C, N y O.

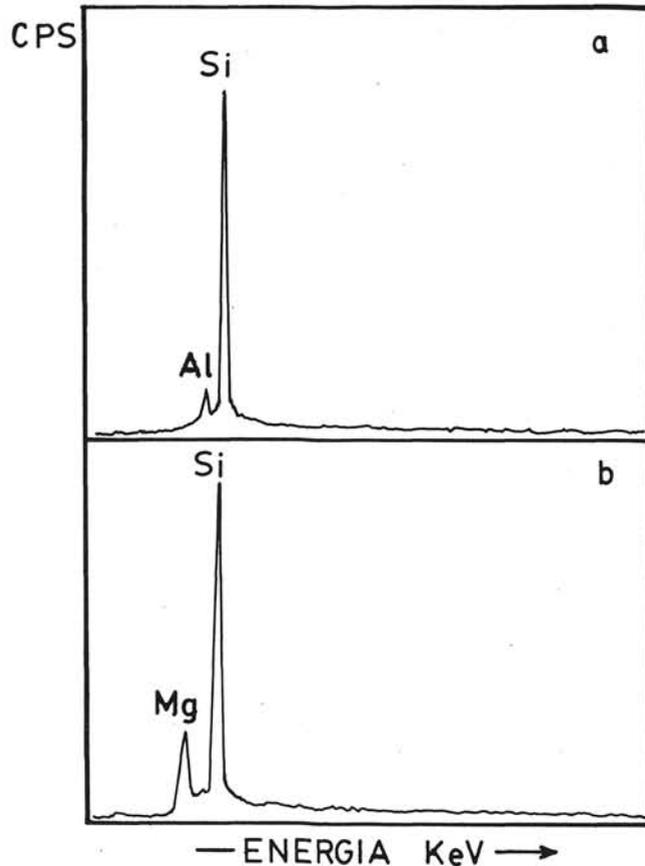


Fig. 13. Análisis por Energías Dispersivas de Rayos X de distintas fibras del producto de la reducción carbotérmica del complejo vermiculita-butilamonio-PAN ciclado a 1.400 °C (véase texto).

Por una parte, la formación de fibras y whisker es una clara indicación de que una gran parte de la reducción ocurre en fase gaseosa, como ha sido propuesto en la literatura estudiando la reducción carbotérmica de sílice (64) y en el caso de mezclas caolinita-carbón, mediante un mecanismo en el cual se produce la formación de monóxido de silicio como intermedio en fase vapor (45, 47, 49, 52).

Por otra parte, el nitruro de silicio y magnesio parece actuar también como intermedio en la síntesis  $\beta$ -nitruro de silicio, con formación previa de Mg en fase vapor, de acuerdo con lo que sucede en el proceso de reducción carbotérmica de silicatos de magnesio, como sepiolita (51).

Aparte de la formación en fase vapor de SiO y Mg, en el caso de la vermiculita puede originarse a alta temperatura una fase líquida que contiene otros componentes minoritarios, como Fe y Mg, la cual puede nitrurarse en el transcurso

de la reacción. Esta fase líquida también actuaría en el proceso de formación de las fibras por un mecanismo vapor-líquido-sólido.

Por último, debe mencionarse que la propia obtención del complejo vermiculita-polímero se puede llevar a cabo utilizando otras aproximaciones de procesado, puesto que la polimerización en masa descrita anteriormente por simple contacto de vermiculita con el monómero AN que después se polimeriza, origina un producto bastante compacto y difícil de manejar, creando diversos problemas en la manipulación del material. Entre estas nuevas aproximaciones, nuestro grupo está actualmente realizando investigaciones para obtener el complejo vermiculita-polímero: (a) en suspensión, usando además un disolvente en el cual el polímero es soluble; de este modo, controlando la viscosidad de las suspensiones, el producto final sería más manejable desde el punto de vista de un procesado posterior, y (b) en gel, en el caso de que el polímero sea insoluble en el disolvente. Un caso interesante utilizando esta última aproximación resulta cuando el monómero también sea insoluble y se parte de una emulsión en la cual se suspende y se hace interaccionar la vermiculita. En este último caso, se obtiene un material en forma de espuma, presentando interés por favorecer el contacto mediante tratamiento térmico.

Los resultados obtenidos utilizando estas nuevas aproximaciones con vermiculitas serán objeto de posteriores publicaciones.

#### 4. COMENTARIOS FINALES

A lo largo de las secciones anteriores, se han mostrado las principales aplicaciones a las cuales pueden destinarse las vermiculitas y, en particular, las existentes en la región andaluza. Dichas aplicaciones se resumen en la tabla V. Entre estas aplicaciones, basándose en propiedades químicas, destaca la síntesis de materiales avanzados como son nuevos vidrios y materiales vitrocrystalinos, así como nitruros y sialones, materiales todos ellos de alto valor añadido y de gran interés tecnológico. Ello hace que la vermiculita

TABLA V  
APLICACIONES DE LA VERMICULITA

* Basadas en propiedades físicas:
— Como material expandido térmicamente de baja densidad:
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Aislante térmico.</li> <li>● Aislante acústico.</li> <li>● Semirrefractarios.</li> <li>● Protectores contra incendios.</li> <li>● Soporte para cultivos hidropónicos.</li> <li>● Hormigones ligeros.</li> </ul>
— Otras formas
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Films aislantes térmicos (recubrimiento de fibra de vidrio).</li> <li>● Espumas rígidas inorgánicas (vermiculita delaminada químicamente).</li> </ul>
* Basadas en propiedades químicas (composición):
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Síntesis de vidrios y materiales vitrocrystalinos.</li> <li>● Síntesis de nitruros y sialones.</li> </ul>

sea un silicato bastante atractivo como materia prima en cerámica y vidrio. Estas y otras futuras aplicaciones mediante modificaciones inducidas en las etapas de procesado de materiales obtenidos a partir de vermiculita podrían revalorizar algunos de los yacimientos existentes en nuestro país, y, en concreto, de la región andaluza. El presente trabajo pretende, por consiguiente, contribuir para su futuro y mejor desarrollo.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está dedicado a los Dres. Francisco González García y Guillermo García Ramos, como reconocimiento a sus trabajos pioneros sobre el estudio de vermiculitas en Andalucía, a los cuales los autores agradecen haber sido receptores de su magisterio. Asimismo, se agradece al Dr. Jesús M.<sup>a</sup> Rincón López su interés en la realización de este trabajo. Finalmente, se reconoce el apoyo económico recibido a través de la Junta de Andalucía (Financiación de grupos de investigación 1991) y del proyecto PB91-0144 de la DGICYT, sin el cual parte de estas investigaciones no habrían podido llevarse a cabo.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- GRIM, R. A.: Clay Mineralogy, Edit. McGraw-Hill, New York, 1968.
- GRIMSHAW, R. W.: The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials, Ed. Wiley and Sons, New York, 1971.
- MILLOT, G.: La arcilla, Investigación y Ciencia (edición española de Scientific American), junio, 47-56. (1969)
- NADEAU, P. H.: Clay Particle Engineering: a potencial new technology with diverse applications. *Appl. Clay Sci.*, 2, 83-93 (1987).
- BRINDLEY, G. W. y BROWN, G.: Crystal structures of Clay Minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, London, 1980.
- MATHIESON, A. y WALKER, G. F.: Crystal structure of magnesium-vermiculite, *Am. Miner.*, 39, 231-255 (1954).
- MIDGLEY, H. G. y MIDGLEY, C. M.: The mineralogy of some commercial vermiculites, *Clay Miner. Bull.*, 23, 142-150 (1960).
- WALKER, G. F. y GARRETT, W. G.: *Science*, 156, 385 (1967).
- SCHROEDER, H. J.: Vermiculite, en Mineral Facts and Problems, *U.S. Bur. Min. Bull.*, 650, Washington, D. C., 1.283-1.291 (1970).
- COUDERC, P. y DOUILLET Ph.: Les Vermiculites industrielles: exfoliation, caractéristiques mineralogiques et chimiques, *Bul. Soc. Fr. Ceram.*, 99, 51-59 (1973).
- DICKSON E. M.: Insulating Refractories-Vermiculite, perlite and diatomite-rocks playing an increasing role, *Ind. Miner. Refractories Survey*, 151-157 (1981).
- BALLARD, D. G. H. y RIDEAL, G. R.: Flexible inorganic films and coatings, *J. Mater. Sci.* 18, 545-561 (1983).
- BALLARD, D. G. H.; CUNNINGHAM, A. y SCHELLEN, J.: Small-angle neutron scattering studies of polyethylene crystalized at high pressure, *Polymer*, 18, 259-261 (1977).

14. BALLARD, D. G. H. y RIDEAL, G. R.: The Solid state structure of crystalline polymers and the relationship to the synthesis of novel inorganic materials, *Conv. Ital. Sci. Macromol.*, (Atti) 5th, 63-76 (1981).
15. BALLARD, D. G. H.: An inorganic analogue of polyethylene, *Chem. in Britain*, 34, 538-543 (1984).
16. SOUSA SANTOS, P. y RIEGO, A. R.: Effect of Lithium treatment on the bulk densities of exfoliated vermiculites, Proc. 7th. Int. Clay. Conf. (ed. H. Van Olphen y F. Veniale), Elsevier, 763-769 (1981).
17. THENG, B. K. G.: The Chemistry of clay-organic reactions, Hilger, London, 17 (1974).
18. JACKSON, G. V.; GOULDING, T. y BRADBURY, J. A. A.: Expanded inorganic material, Pat. Belga 887030 (1982).
19. BALLARD, D. G. H.; CUNDY, C. S.; MORLEY, D. C. W. y RIDEAL, G. R.: Articles from phyllosilicate minerals, Pat. Británica 1.593.383 (1978).
20. BALLARD, D. G. H.; MEREDITH, W. N. E. y RIDEAL, G. R.: Compositions of vermiculite lamellae and solid particulate material, Pat. Europea 9.310 (1980).
21. BALLARD, D. G. H.; CUNDY, C. S. y RIDEAL, G. R.: Inorganic foam. Pat. Británica 1.593.382 (1978).
22. BALLARD, D. G. H.; SHAW, B. y SCHIEFIELD, J. D.: Inorganic foam. Pat. Británica 1.591.801 (1978).
23. BALLARD, D. G. H.; CUNDY, C. S. y RIDEAL, G. R.: Rigid inorganic foam. Pat. Brasileña 77 02, 753 (1979).
24. BALLARD, D. G. H.; CUNDY, C. S. y RIDEAL, G. R.: Inorganic foam, Pat. Británica 1.585.104 (1982).
25. GARCÍA RAMOS, G.: Contribución al estudio de los procesos de génesis natural y degradación de las vermiculitas. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (1960).
26. GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA RAMOS, G.: Procesos de génesis y degradación de vermiculita: Yacimiento de Santa Olalla (Huelva). I. Descripción del yacimiento y toma de muestras, *An. Edaf. y Agrob.*, 7-8, 381-398 (1960).
27. GONZÁLEZ GARCÍA, F.; FONTBOTE, J. M. y GARCÍA RAMOS, G.: Procesos de génesis y degradación de vermiculita: Yacimiento de Santa Olalla (Huelva). II. Estudio fisicoquímico y mineralógico de las rocas del yacimiento. *An. Edaf. y Agrob.*, 7-8, 339-431 (1960).
28. GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA RAMOS, G.: Procesos de génesis y degradación de vermiculita: Yacimiento de Santa Olalla (Huelva). III. Génesis de la vermiculita. *An. Edaf. y Agrob.*, 7-8, 433-447 (1960).
29. GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA RAMOS, G.: Procesos de génesis y degradación de vermiculita: Yacimiento de Santa Olalla (Huelva). IV. Transformación de la vermiculita por erosión meteórica. *An. Edaf. y Agrob.*, 4, 183-204 (1962).
30. VELASCO, F.; CASQUET, C.; ORTEGA, M. y RODRÍGUEZ, J.: Indicio de vermiculita en el skarn magnésico (apokarn flogopítico) de la Garranchosa (Santa Olalla, Huelva), *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 2, 135-139 (1981).
31. JUSTO, A.; PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L.; MAQUEDA, C.; POYATO, J. y GARCÍA RAMOS, G.: Caracterización de minerales laminares de 14 Å tipo vermiculita. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 2, 119-125 (1981).
32. JUSTO, A.; PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L. y MAQUEDA, C.: Estudio mineralógico de una vermiculita de Ojén (Málaga), *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 4, 59-67 (1983).
33. JUSTO, A.: Estudio fisicoquímico y mineralógico de vermiculitas de Andalucía y Badajoz. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (1984).
34. JUSTO, A.; MAQUEDA, C. y PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L.: Estudio químico de vermiculitas de Andalucía y Badajoz. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 9, 123-129 (1986).
35. LUQUE DEL VILLAR, F. J.; RODAS, M. y JUSTO A.: Nuevos datos sobre las mineralizaciones de vermiculita asociada a las rocas ultrabásicas de la provincia de Málaga: Carratraca. *Est. Geol.*, 42, 369-375 (1986).
36. JUSTO, A.; MAQUEDA, C.; PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L. y LAGALY, G.: An unusually expandable low-charge vermiculite. *Clay Miner.*, 22, 319-327 (1987).
37. JUSTO, A.; MAQUEDA, C.; PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L. y MORILLO, E.: Expansibility of some vermiculites. *Appl. Clay. Sci.*, 4, 509-519 (1989).
38. JUSTO, A.; PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L. y SÁNCHEZ SOTO, P. J.: Thermal study of vermiculite and mica-vermiculite interstratifications. *J. Thermal Anal.*, 38, 40, 59-65 (1993).
39. FOSTER, M. D.: Interpretation of the composition of vermiculites and hydrobiotites. *Clays Clay Miner.*, 10, 70-89 (1963).
40. DOUGLAS, L. A.: Vermiculites, en Minerals in Soil Environments (ed. Dixon, J. B. y Weed, S. B.), Soil Science Society of America, Washington, 259 (1977).
41. RINCÓN LÓPEZ, J. M.<sup>a</sup>: Utilización de minerales de tipo micáceo en la obtención de vidrios y materiales vitro-cristalinos. I y II. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 23, 97-103 (1984); idem. 23, 171-178 (1984).
42. CALLEJAS, P. y RINCÓN, J. M.<sup>a</sup>: Microstructure and Properties of New Glass-Ceramics from Vermiculite-Amblygonite, en Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics (Vincenzini P., editor), Elsevier Science Publishers B. V., 1.799-1.806 (1991).
43. JACK, K. H.: Review: Sialons and related nitrogen ceramics. *J. Mater. Sci.*, 11, 1.135-1-158 (1976).
44. JACK, K. H.: Sialons: a study in materials development, en Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics, Elsevier, 1-28 (1986).
45. LEE, J. G. y CUTLER, I. B.: Sinterable sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58, 869-871 (1979).
46. SAITO, S.: Fine Ceramics. Elsevier, Tokio, 427 (1985).
47. MUKERJI, J. y BANDYOPADHYAY, S.: Sialons from natural aluminosilicates. *Adv. Ceram. Mater.*, 3, 369-373 (1988).
48. FABBRI, B. y DONDI, M.: Clays and other raw materials for the production of sialon ceramic powders. *Ind. Ceram.*, 11, 75-81 (1991).
49. KOKMEIJER, E.; SCHOLTE, C.; BLÖMER, F. y METSELAAR: The influence of process parameters and starting composition on the carbothermal production of sialon. *J. Mater. Sci.*, 25, 1.261-1.267 (1990).
50. BERGAYA, F.; KOOLI, F. y ALCOVER, J. F.: Synthesis of «SIMON» ceramics from various clays and different sources of carbon. *J. Mater. Sci.*, 27, 2.180-2.186 (1992).
51. SUGAHARA, Y.; KURODA, K. y KATO, C.: Nitridation of sepiolite by carbothermal reduction. *J. Mater. Sci. Letters*, 4, 928-931 (1985).
52. SUGAHARA, Y.; MIYAMOTO, K.; KURODA, K. y KATO, C.: Preparation of Nitrides from 1:1 Type Clay Minerals by Carbothermal Reduction. *Appl. Clay. Sci.*, 4, 11-26 (1989).

53. RAUSELL-COLOM, J. A. y SERRATOSA, J. M.<sup>a</sup>: Reactions of clay with organic substances, en Chemistry of Clays and Clay Minerals (Newmann A.C.D., editor), Miner. Soc. Monograph No. 6, Longman Sci. Tech., 371-422 (1987).
54. WHITTINGHAM, M. S. y JACOBSON, A. J.: Intercalation Chemistry, Academic Press, New York (1982).
55. YAMANAKA, S.: Design and Synthesis of Functional Layered Nanocomposites. *Am. Ceram. Bull.*, 70, 1.056-58 (1991).
56. BERGAYA, F. y KOOLI, F.: Acrylonitrile-Smectite complexes. *Clay Miner.*, 26, 33-41 (1991).
57. SUGAHARA, Y.; KURODA, K. y KATO, C.: Synthesis of  $\beta$ -Sialon from a Montmorillonite-Polyacrylonitrile intercalation compound by carbothermal reduction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C247-C248 (1984).
58. SUGAHARA, Y.; KURODA, K. y KATO, C.: The carbothermal reduction process of a montmorillonite-polyacrylonitrile intercalation compound. *J. Mater. Sci.*, 23, 3.572-77 (1988).
59. SUGAHARA, Y.; HIRAIWA, H.; KURODA, K. y KATO, C.: Nitride formation by the carbothermal reduction of a zeolite-polyacrylonitrile inclusion compound. *J. Mater. Sci.*, 23, 3.181-86 (1988).
60. BAILEY, J. E. y CLARKE, A. J.: Carbon fibre formation. The oxidation treatment. *Nature*, 234, 529-530 (1971).
61. BLUMSTEIN, R.; BLUMSTEIN, A. y PARIKH, K. K.: Polymerization of monomolecular layers adsorbed on montmorillonite: cyclization in polyacrylonitrile and poly met harcy limitrile. *Appl. Polym. Sci.*, 25, 81-88 (1974).
62. KO, T. H. y HUANG, L. C.: Preparation of high-performance carbon fibres from PAN fibres modified with cobaltous chloride. *J. Mater. Sci.*, 27, 2.429-36 (1992).
63. AVILÉS, M. A.; JUSTO, J. y PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L.: Compuestos de intercalación de vermiculita con poliacrilonitrilo como precursores en reacciones de reducción carbotérmica, en Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos, España'89 (editor científico J. M.<sup>a</sup> Rincón), *Faenza Editrice y Soc. Esp. de Cerám. y Vidr.*, 115-118 (1990).
64. KRISHNARAO, R. V.; GODKHINDI, M. M.; MUKUNDA, P. G. I. y CHAKRABORTY, M. M.: Direct Pyrolysis of Raw Rice Husks for Maximization of Silicon Carbide Whiskers Formation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2.869-75 (1991).



**Castellón / ESPAÑA**

**III World Congress On Ceramic Tile Quality**