

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

630-14 COLOR DE LOS PRODUCTOS DE ARCILLA DESPUES DE LA COCCION.
(The Colour of Clay Products after Burning).

Claes Hedin.

De: "THE BRITISH CLAYWORKER", vol. LXIII, nº 751, 15 noviembre
1954, pág. 234.

- S i n o p s i s -

El propósito fundamental de esta investigación ha sido el determinar cómo influyen sobre el color de los productos cocidos los constituyentes de la arcilla, y, si es posible, determinar la naturaleza de los compuestos y soluciones sólidas que dan lugar a las diversas coloraciones. También se realizaron ensayos con el fin de provocar cambios apropiados de tono.

- - -

En primer lugar, el autor seleccionó dos arcillas de referencia. La primera daba productos, una vez cocidos, rojos (arcilla Röbo) y, la otra, productos cocidos amarillos (arcilla Bergsbrunna); las cuales presentaban las composiciones químicas que se exponen en la tabla I.

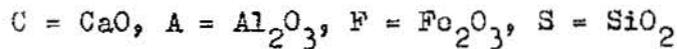
Después, se prepararon una serie de mezclas artificiales de óxidos, por precipitación simultánea de los mismos, a partir de sustancias químicamente puras; lo cual permite estudiar la influencia de los diversos constituyentes (CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2) sobre el color de cocción de las mezclas.

La composición química de las arcillas de referencia

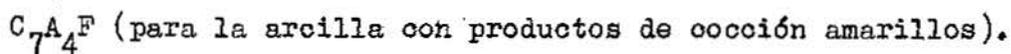
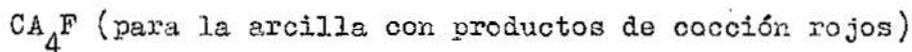
TABLA I

	Arcilla con productos cocidos rojos		Arcilla con productos cocidos amarillos	
	%	mol.	%	mol.
SiO ₂	62,8	23	41,1	15
Al ₂ O ₃	16,6	4	16,4	4
Fe ₂ O ₃	7,1	1	7,1	1
CaO	1,4	1	16,5	7

y de las mezclas artificiales se representó mediante los siguientes símbolos:



Las composiciones moleculares indicadas en la tabla I fueron calculadas tomando el contenido en Fe₂O₃ como unidad. Resulta, así, que la arcilla, que da productos de cocción amarillos, tiene un contenido en CaO superior a la que los produce rojos. Por otra parte, la relación entre los contenidos de Al₂O₃ y Fe₂O₃ es constante, lo cual simplifica el estudio del sistema Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO. Si no se tiene en cuenta la sílice, las dos arcillas pueden representarse por las fórmulas abreviadas:



Estas fórmulas sirvieron al autor como base para formar las mezclas artificiales de óxidos precipitados, con el objeto de aclarar la relación entre el color, después de la cocción, y la composición química.

MEZCLAS DE Al_2O_3 -CaO- Fe_2O_3 .

Las mezclas presentadas en la tabla II fueron preparadas por precipitación simultánea. Después se cocieron en un horno eléctrico a $1000^{\circ}C$; se alcanzó esta temperatura en 30 minutos, manteniéndose durante dos horas. A continuación, se enfrió durante tres. Durante la cocción se mantuvo una corriente de aire seco en el horno.

TABLA II

F violeta oscuro	AF rojo oscuro	A_2F rojo oscuro	A_4F rojo
CF violeta grisáceo	CAF pardo rojizo	CA_2F rojo	CA_4F rojo
C_4F gris	C_4AF amarillo grisáceo	C_4A_2F amarillo grisáceo	C_4A_4F rojo amarillento
C_7F gris	C_7AF amarillo grisáceo	C_7A_2F amarillo pálido	C_7A_4F amarillo

Como se ve en la tabla II, el contenido en CaO aumenta, al descender por las columnas, de 0 a 7 moléculas; mientras que el contenido en Al_2O_3 aumenta, a lo largo de las filas, de 0 a 4 moléculas. En todas las mezclas se incluye una molécula de Fe_2O_3 , de forma que en la esquina inferior derecha se alcanza la estructura C_7A_4F , que corresponde (si se desprecian la sílice y

los álcalis) a la de la arcilla de referencia que da productos de cocción amarillos. En el segundo lugar de la última columna se encuentra una mezcla con la composición CA_4F , que corresponde (admitiendo las mismas reservas) a la arcilla que da color rojo al cocerse.

Se observa que el color de Fe_2O_3 puro, preparado por precipitación y calcinación a $1000^{\circ}C$ de $Fe(OH)_3$, es violeta oscuro, y que la presencia de Al_2O_3 determina el viraje a rojo. Cuando se aumenta el contenido de CaO , en ausencia de alúmina, se obtienen diversos matices de violeta grisáceo, y cuando existen 7 moléculas de CaO por molécula de Fe_2O_3 se consigue un color gris (véase la tabla II). El que el color se aclare cuando se aumenta el contenido en CaO , es debido a que existe entonces un exceso considerable de CaO , que tiene un efecto de dilución sobre el color, porque se sabe que C_2F es el compuesto más rico en cal del sistema $CaO-Fe_2O_3$.

Resulta, pues, que puede obtenerse un color rojo, de hecho, a $1000^{\circ}C$, en las mezclas $Al_2O_3-Fe_2O_3$. Para obtener un color amarillo se necesita, por el contrario, la presencia simultánea de Al_2O_3 , Fe_2O_3 y CaO . Se ve que, en el caso de color rojo, la composición de las mezclas de óxidos puede variar en un intervalo más amplio que en el caso del color amarillo.

De hecho, el color rojo depende únicamente de la disolución sólida entre Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Si se añade $CaCO_3$ a una mezcla roja A_4F , calcinada a $1000^{\circ}C$, y si se recalienta, la influencia de la adición no se presenta para una molécula de CaO por molécula de A_4F , pero es considerable para una adición de 7 moléculas de CaO , y la mezcla se vuelve roja clara a $1000^{\circ}C$, tendiendo al amarillo a temperaturas superiores. El mecanismo de la acción

del CaO es muy complejo, porque existen muchos compuestos entre CaO y Al_2O_3 , así como entre CaO y Fe_2O_3 , y porque, además, se puede formar el compuesto ternario C_4AF .

LA ACCION DE LA SILICE.

a) Sistema $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$.

Se añadió sílice, en forma de cuarzo triturado, a mezclas de soluciones valoradas de $FeCl_3$ y $CaCl_2$, precipitando, después, $Fe(OH)_3$ por amoníaco, y $CaCO_3$ por carbonato amónico. Después de lavar, se elimina el cloro, se seca en la estufa y se calcina a $1000^{\circ}C$.

Los resultados obtenidos se han reunido en la tabla III. Se observa que las mezclas de $Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (primera columna) adquirieron un color más claro a medida que aumenta el contenido en sílice. El color, sin embargo, conserva un tono violeta; lo cual indica que el Fe_2O_3 no reacciona con SiO_2 .

La presencia de una molécula de CaO produce, solamente, una ligera tendencia hacia los tonos claros. Pero si se hallan presentes 7 moléculas de CaO, cuanto más alto es el contenido de SiO_2 mayor es la proporción de CaO utilizado, y más intenso es el color violeta rojizo del Fe_2O_3 . Cuando, por el contrario, la sílice se halla en pequeña proporción, el CaO forma con el Fe_2O_3 ferritos cálcicos, que dan color gris.

b) Sistema $Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$.

Se prepararon mezclas de $FeCl_3$ y $AlCl_3$, con adición de cuarzo triturado. Se precipitó $Al(OH)_3$ y $Fe(OH)_3$, por la acción de amoníaco.

TABLA III

F	CF	C ₇ F
Violeta oscuro	Violeta grisáceo	Gris claro
FS ₅ violeta grisáceo	CFS ₅ violeta rojizo oscuro	C ₇ FS ₅ anaranjado grisáceo
FS ₁₅ violeta rojizo	CFS ₁₅ violeta rojizo	C ₇ FS ₁₅ marrón grisáceo
FS ₁₂ violeta rojizo	CFS ₂₁ violeta rojizo claro	C ₇ FS ₂₁ violeta rojizo claro

La tabla IV da los resultados obtenidos. Indican que una adición de alúmina produce un viraje del color del Fe_2O_3 hacia el rojo, siendo esto debido a la formación de una solución sólida de Fe_2O_3 en la red de Al_2O_3 .

La presencia de sílice no impide la formación de esta solución sólida pero la mezcla adquiere un matiz pardo. Un aumento del contenido de sílice no altera excesivamente el tono.

c) Sistema $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$.

Con vista a estudiar la influencia del contenido en SiO_2 y CaO sobre el color de las mezclas, se variaron las proporciones entre los componentes, en la forma que se indica en la tabla V.

La adición de SiO_2 tiene el efecto general de un vi-

TABLA IV

F violeta oscuro	A_2F rojo oscuro	A_6F rojo
FS_5 violeta grisáceo	A_2FS_5 pardo rojizo	A_4FS_5 pardo rojizo
FS_{15} violeta rojizo	A_2FS_{15} pardo rojizo	A_4FS_{15} pardo rojizo
FS_{21} violeta rojizo	A_2FS_{21} pardo rojizo	A_4FS_{21} pardo rojizo claro

raje hacia el rojo.

La composición $C_{14}A_{15}FS_{15}$ corresponde a la arcilla natural que al cocer da productos amarillos, si no se tienen en cuenta sus otros componentes; pero esta mezcla se cuece dando un color rojo amarillento, y no amarillo como la arcilla. La adición de álcalis a esta mezcla no elimina esta diferencia de color. Este hecho conduco al autor a asegurar que no se puede producir una mezcla sintética que posea, exactamente, las mismas propiedades que las arcillas naturales. La causa puede encontrarse en la diferencia de reactividad de las impurezas y en el grado de dispersión.

Los resultados de las observaciones indican que el color está muy influido por la reactividad de la sílice: toda la sí

TABLA V

A_4F rojo	A_4FS_3 rojo	A_4FS_6 rojo	A_4FS_9 rojo	A_4FS_{12} rojo	A_4FS_{15} rojo	A_4FS_{18} rojo	A_4FS_{21} rojo
CA_4F rojo	CA_4FS_3 pardo rojizo	CA_4FS_6 pardo rojizo	CA_4FS_9 pardo rojizo	CA_4FS_{12} pardo rojizo	CA_4FS_{15} pardo rojizo	CA_4FS_{18} rojo	CA_4FS_{21} rojo
C_4A_4F amarillo rojizo	$C_4A_4FS_3$ pardo amarillento	$C_4A_4FS_6$ pardo rojizo	$C_4A_4FS_9$ rojo amarillento	$C_4A_4FS_{12}$ rojo amarillento	$C_4A_4FS_{15}$ rojo amarillento	$C_4A_4FS_{18}$ rojo amarillento	$C_4A_4FS_{21}$ rojo amarillento
C_7A_4F amarillo	$C_7A_4FS_3$ rojo amarillento	$C_7A_4FS_6$ pardo amarillento	$C_7A_4FS_9$ pardo amarillento	$C_7A_4FS_{12}$ pardo amarillento	$C_7A_4FS_{15}$ rojo amarillento	$C_7A_4FS_{18}$ rojo amarillento	$C_7A_4FS_{21}$ rojo amarillento

lice que se halla en la malla no se encuentra en estado libre, como en las mezclas artificiales; y esto, ciertamente, tiene una gran influencia.

La preparación de CA_4FS_{21} , en la tabla V, representa, aproximadamente, la composición de la arcilla R6bo, dando color rojo al cocerse.

ADICIONES DE SiO_2 ó CaO A LAS ARCILLAS NATURALES.

El autor quiso comprobar si, por analogía con los resul

tados obtenidos, la adición de CaO ó SiO_2 a las arcillas naturales produciría un cambio de color después de la cocción.

Con este fin se añadió cuarzo triturado a la arcilla de referencia, que daba productos cocidos amarillos, para aumentar el contenido de sílice desde 41,1% hasta 62,8% (el último valor corresponde, exactamente, al contenido en sílice de una arcilla Röbo, que da productos de cocción rojos). Después de cocer esta preparación durante 2 horas, a 1000°C , adquirió un color rojo amarillento, mientras que la arcilla pura es amarilla en las mismas condiciones. La mezcla $\text{C}_{74}\text{A}_{4}\text{FS}_{21}$ toma igualmente un tinte rojo amarillento (tabla V). Vemos, pues, que un aumento en el contenido en sílice de una arcilla tiene el efecto de virar su color de cocción hacia el rojo; lo cual se halla de acuerdo con los resultados obtenidos con mezclas artificiales.

Por otra parte, se añadió también cal a la arcilla de referencia que da lugar a compuestos cocidos de color rojo. La adición se llevó a cabo por diversos métodos, para obtener un contenido total de 16,5%, correspondiente al de la arcilla de referencia con coloración amarilla en los productos cocidos.

Se encontró que el método de añadir la misma cantidad de cal tiene gran influencia sobre el color obtenido después de la cocción:

Método de adición del CaCO_3	Color después de cocción a 1000°C
mezcla por sacudidas	rojo
trituración en seco	amarillo rojizo
trituración en medio húmedo	amarillo rojizo
suspensión y precipitación	rojo amarillento.

La arcilla Röbo es roja cuando se cuece en las mismas condiciones.

De esta forma, un aumento artificial del contenido de CaO de la arcilla produce un viraje del color hacia el amarillo después de la cocción, pero la cal añadida no tiene efecto a menos que su mezcla con la arcilla sea íntima.

Se quiso conocer también la influencia de la temperatura de cocción sobre la arcilla Röbo, enriquecida con cal hasta 16,5%.

Temperatura	Arcilla Röbo y cal
800°C	amarillo rojizo
900°C	amarillo rojizo
1000°C	rojo amarillento
1050°C	amarillo
1100°C	amarillo grisáceo.

Se observaron las mismas variaciones de color en la arcilla Bergsbrunna, pero el amarillo aparece bastante más tarde para la arcilla Röbo con adición de cal.

S.F.S.