

Caracterización de fibras en forma de lana de roca para aislamiento obtenidas a partir de basaltos canarios

Characterization of fibers as rockwool for insulation obtained from canary islands basalts

J.M. CÁCERES, J.E. GARCÍA HERNÁNDEZ; Dpto. de Edafología y Geología, Univ. La Laguna, Tenerife
J.M. RINCÓN; Lab. Materiales Vitrocármicos (IETCC-CSIC)

Fecha de recepción. 21-III-96

Fecha de aceptación: 30 -V-96

ESPAÑA

RESUMEN

Se ha obtenido fibra de vidrio en forma de lana, a escala de laboratorio, a partir de tres muestras de rocas basálticas de la Isla de Tenerife. La lana de roca se emplea extensamente como aislamiento térmico y acústico. La aptitud de estas rocas para su fibrado, estudiada mediante las curvas de viscosidad, mejora considerablemente con la adición de calcio y magnesio. Las fibras experimentales, obtenidas tanto a partir de las rocas directamente, como mezcladas en diferentes proporciones con CaCO₃ o CaMg(CO₃)₂, se han caracterizado en lo referente a la composición química, la microestructura y propiedades térmicas y mecánicas. Así mismo, se han comparado estas propiedades con las determinadas para cuatro muestras comerciales de lana de roca, permitiendo comprobar que son bastante semejantes, lo que hace prever unas buenas cualidades para estas fibras de basaltos canarios en aplicaciones de aislamiento térmico y acústico.

SUMMARY

Glass fibers in the shape of wool were obtained at laboratory scale from three samples of basaltic rocks from the Tenerife Island. The rockwool is widely used as thermal and acoustical insulation. The ability of these rocks to be fiberized was studied by means of the viscosity curves and can be quite improved by adding calcium and magnesium. The experimental fibers obtained from the rocks directly or mixed with either CaCO₃ or CaMg(CO₃)₂, were characterized in terms of chemical composition, microstructure and thermal and mechanical properties. These properties were compared with the ones determined for four commercial samples of rockwool, finding that they are very close. This gives good prospects to these fibers from Canarian basalts as insulation material.

1. INTRODUCCIÓN

En la terminología de las fibras de vidrio, se denomina "lana" a un entramado de fibras cortas (longitud del orden de cm) sin orden aparente alguno, en contraste con el filamento continuo o vidrio textil. El término "lana mineral" hace referencia a las materias primas de partida, que pueden ser rocas, escorias o composiciones sintéticas análogas a las de los vidrios convencionales,

1. INTRODUCTION

In the fiber glass terminology, "wool" is referred to a cloud of short fibers (length in the order of cm) without any given order, contrasting with the continuous filament or textile glass. The term "mineral wool" refers to the raw materials that can be rocks, slags or synthetic compositions similar to the bulk regular glasses. The last ones are usually

si bien estas ultimas se suelen referir exclusivamente como *lana de vidrio* (1).

Los numerosos poros ocluidos en este entramado de fibras le confieren a la lana mineral una conductividad térmica singularmente baja, así como un elevado coeficiente de absorción sonora, cualidades que han posibilitado su uso extendido como aislamiento térmico y acústico. A su vez, poseen otras valiosas propiedades como: incombustibilidad, notable inercia química y no favorecer el crecimiento ni el desarrollo de microorganismos, que se convierten en sus principales ventajas frente a otros materiales aislantes como, por ejemplo, los plásticos porosos (espumas).

La lista de materias primas empleadas en la obtención de lana de rocas y escorias es considerablemente extensa: granito, calcita, pizarra, basalto, diabasa, gabro, etc., entre las rocas, y escorias de hierro y acero procedentes de altos hornos, entre el segundo grupo formado por residuos industriales, además de escorias de otros metales como cromo, plomo o cobre. Las rocas de tipo basáltico presentan una serie de ventajas por sí mismas: composición química y mineralógica relativamente homogénea, gran abundancia y óptima temperatura de fusión (en torno a 1.100-1.300 °C), todo lo cual las hace, a priori, muy aptas para el procesado a escala industrial. La investigación desarrollada acerca del uso de basaltos para la producción de fibra es amplia, y actualmente son numerosas las plantas industriales de producción de lana de roca a partir de basalto, repartidas por todo el mundo. Cabe destacar los trabajos de Wojnarovits y col. (2-3) relativos a las propiedades térmicas y químicas de la lana de basalto, enfocados a su uso como aislante térmico-acústico y como refuerzo de cementos. Este último aspecto revierte una especial importancia pues supone una aplicación con numerosas posibilidades, adicional a la del aislamiento en sí.

Ramachandran y col. (4), destacan la excelente resistencia de las fibras continuas de basalto al medio fuertemente alcalino, aspecto de vital importancia debido al elevado pH del cemento tipo Portland durante su hidratación (cercano a 13) (5). Otros autores, como Subramanian y col., destacan las aptitudes de estas fibras en la fabricación de *composites* con diferentes matrices como polímeros y madera (6-8).

En España, las rocas basálticas se localizan en Cataluña (en la comarca de Olot, Gerona) y, de forma masiva, en las Islas Canarias. Vicente-Mingarro y col. (9) y Cáceres y col. (10) han realizado estudios preliminares sobre la obtención de fibras a partir de estos basaltos. El presente trabajo se plantea con el ánimo de investigar la aplicación de nuevas vías de procesado para la obtención de productos de interés

named exclusively as *glaswool* (1).

The numerous pores occluded in this cloud of fibers give a really low thermal conductivity to the mineral wool, and a high acoustic absorption coefficient, allowing its extended use as thermal and acoustic insulation. At the same time, they have other valuable properties like: fireproof, high chemical durability and the capability to prevent the growing up of germs, becoming the main advantages over other insulation materials like the porous plastics (foams).

The relation of raw materials used in the manufacture of rock- and slag-wool is specially long: granite, diabase, lime, slate, basalt, gabbro, etc. between the rocks; steel and iron slag from blast furnaces in the second group, as well as non-ferrous metals slag like chromium, lead and copper. The basaltic rocks possess several advantages by their own: a relatively homogenous chemical and mineralogical composition, a large abundance and an optimum melting temperature (about 1.100-1.300 °C). Thus they are a priori very suitable for an industrial process. The research developed about the use of basalts in the production of fibers is extensive, and nowadays the industrial plants producing rockwool from basalts are numerous around the world. Wojnarovits et al. (2-3) studied the thermal and chemical properties of the basaltwool, applied like thermo-acoustic insulation and cement reinforcement. The last aspect involves a special importance because it is an application with many possibilities, in addition to the insulation.

Ramachandran et al. (4) point out the excellent resistance of the basalt fibers to the alkaline attack, a key fact because the very high pH of the Portland type cement during its hydration (5). Other authors, like Subramanian et al. (6-8), highlight the aptitudes of these fibers in making composites with different matrices like polymers and wood.

In Spain the basaltic rocks are located in Catalonia (Olot region) and massively in the Canary Islands. Vicente-Mingarro et al. (9) and Cáceres et al. (10) have done preliminary studies about the fiber obtention from those basalts. This paper is proposed with the aim of researching new processing ways in order to get products with industrial interest (specifically mineral wool), starting from the natural raw materials present

industrial, concretamente lana mineral, a partir de las materias primas naturales presentes en Canarias. Con ese objetivo se ha obtenido fibra de vidrio en forma de lana de roca, a escala de laboratorio, a partir de tres muestras de rocas basálticas de la Isla de Tenerife, y se ha caracterizado en lo referente a la composición química, la microestructura y las propiedades térmicas y mecánicas. Asimismo, se han comparado estas propiedades con las determinadas para cuatro muestras de tipo comercial de lana de roca.

2. EXPERIMENTAL

Las rocas de partida son dos basaltos olivínico-augíticos, denominados B1 y B5, y un traquibasalto, B2, cuyas localizaciones en el mapa de la Isla de Tenerife se representan en la Figura 1. Para su selección se tuvo en cuenta que no se encontrasen

in the Canary Islands. With this objective, glass fiber was obtained in the shape of rockwool, at laboratory scale, from three samples of basaltic rocks from Tenerife Island. The chemical composition, the microstructure and the thermal and mechanical properties were characterized. In addition, these properties were compared with the ones determined for four commercial samples of rockwool.

2. EXPERIMENTAL

The original rocks are two olivinic-augitic basalts, named B1 and B5, and a trachybasalt, B2, which locations on the Tenerife Island map are plotted in Figure 1. For their selection it was taken into account that the samples were not located in zones used for

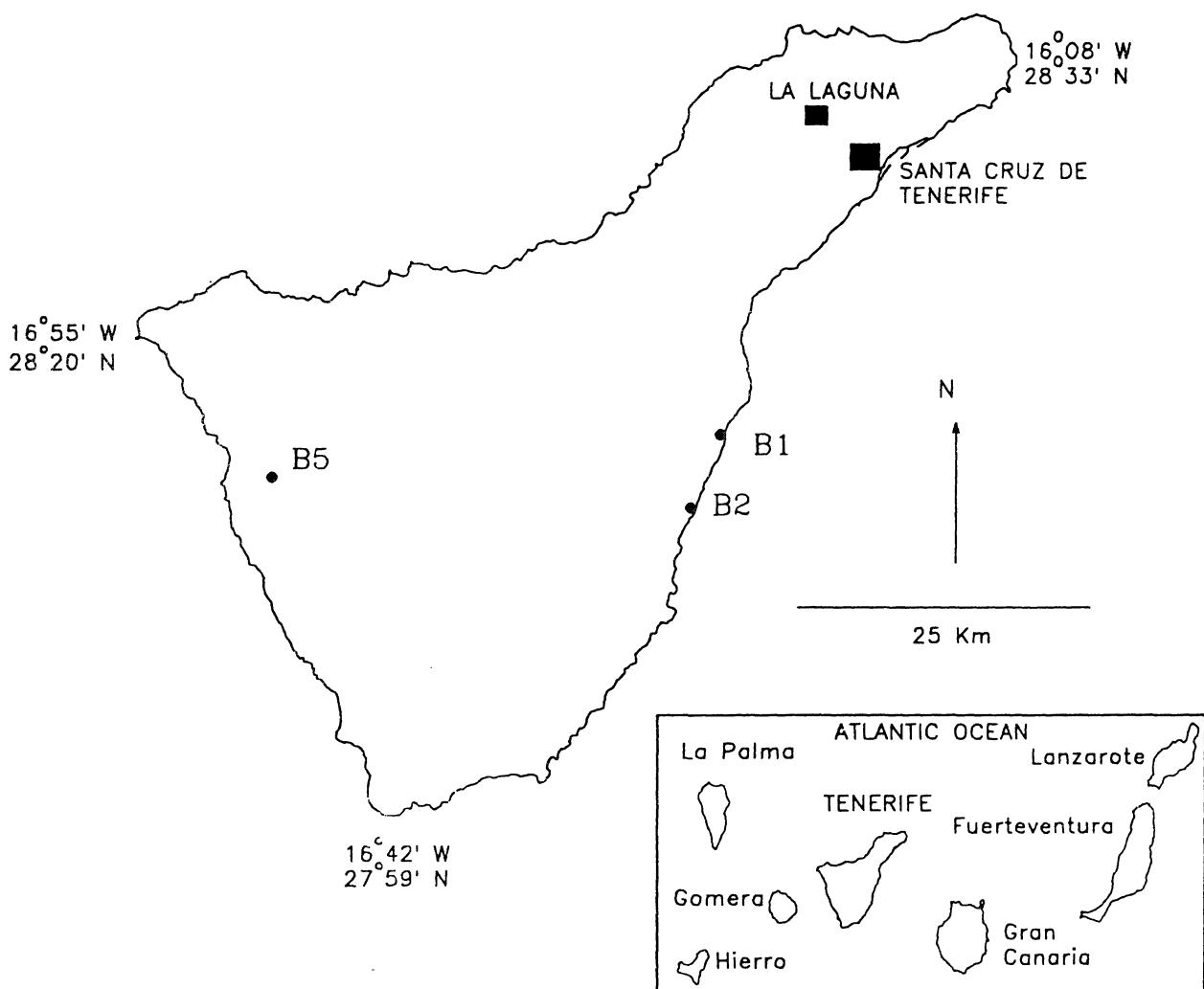


Fig. 1.- Localización de las muestras en el mapa de la Isla de Tenerife.

Fig. 1.- Samples location on the Tenerife Island map.

localizadas en zonas dedicadas a actividades (agraria, urbanística) que impidiesen su extracción masiva, y que a su vez estos enclaves fuesen lo suficientemente accesibles. La composición química de las tres muestras se recoge en la Tabla I, y su representación en un diagrama TAS (silice frente a suma de álcalis) en la Figura 2. Los basaltos B1 y B5 tienen una composición similar, situándose ambos en la zona tefrita-basanita, mientras que B2 se sitúa en la zona correspondiente a traquianandesita, con mayor contenido en sílice.

Las curvas de viscosidad-temperatura se estimaron a partir de la composición química, usando el modelo propuesto por Lakatos y col. (11) para silicatos fundidos formadores de lana mineral. Según este modelo, la temperatura (en °C) correspondiente a una viscosidad (η) se puede calcular por medio de la expresión:

$$T_{\eta} = Ax \frac{b_0 \cdot SiO_2 - b_1 x Al_2 O_3}{b_2 x CaO + b_3 x MgO + b_4 x Alk + b_5 x FeO + b_6 x Fe_2 O_3} [1]$$

con los componentes expresados en % en peso y los valores de los coeficientes A y b_i tabulados por dichos autores para tres valores de viscosidad: $\log \eta = 1,5, 2,0$ y $2,5$ (η en dPas, 1dPas = 1 Poise).

other activities (agriculture, urbanization) which could prevent their massive extraction. At the same time these enclaves should be accessible. The chemical composition of the three samples is shown on Table I and the representation in a TAS (total alkalis vs silica) on Figure 2. The basalts B1 and B5 have a close composition, both in the tephrite-basanite zone, while sample B2 is in the trachyandesite zone, with a higher content in silica.

The viscosity vs temperature curves were estimated from the chemical composition, applying the model proposed by Lakatos et al. (11) for molten silicates formers of mineral wool. For this model, the temperature (in °C) corresponding to a viscosity (η) is calculated by the expresion:

$$T_{\eta} = Ax \frac{b_0 \cdot SiO_2 - b_1 x Al_2 O_3}{b_2 x CaO + b_3 x MgO + b_4 x Alk + b_5 x FeO + b_6 x Fe_2 O_3} [1]$$

with the components in weight % and the coefficients A and b_i tabulated by the authors for three viscosity values: $\log \eta = 1,5, 2,0$ y $2,5$ (η in dPas, 1dPas=1 Poise).

TABLA I (TABLE II)

Composición química de las muestras originales de rocas (en % en peso)
(Chemical composition of the original rock samples (in weight %))

Muestra (Sample)	B1	B2	B5
SiO ₂	43,20	50,00	44,20
Al ₂ O ₃	15,60	18,40	16,70
Fe ₂ O ₃	3,17	2,69	3,16
FeO	7,96	4,92	8,77
MnO	0,18	0,20	0,17
MgO	5,32	2,96	4,91
CaO	11,50	8,38	10,30
Na ₂ O	4,85	5,22	4,82
K ₂ O	0,85	1,74	1,33
P ₂ O ₅	1,13	1,24	0,98
TiO ₂	4,09	2,73	3,60
SO ₃	0,04	0,03	0,02
LOI	1,80	1,18	0,41
TOTAL	99,69	99,69	99,37

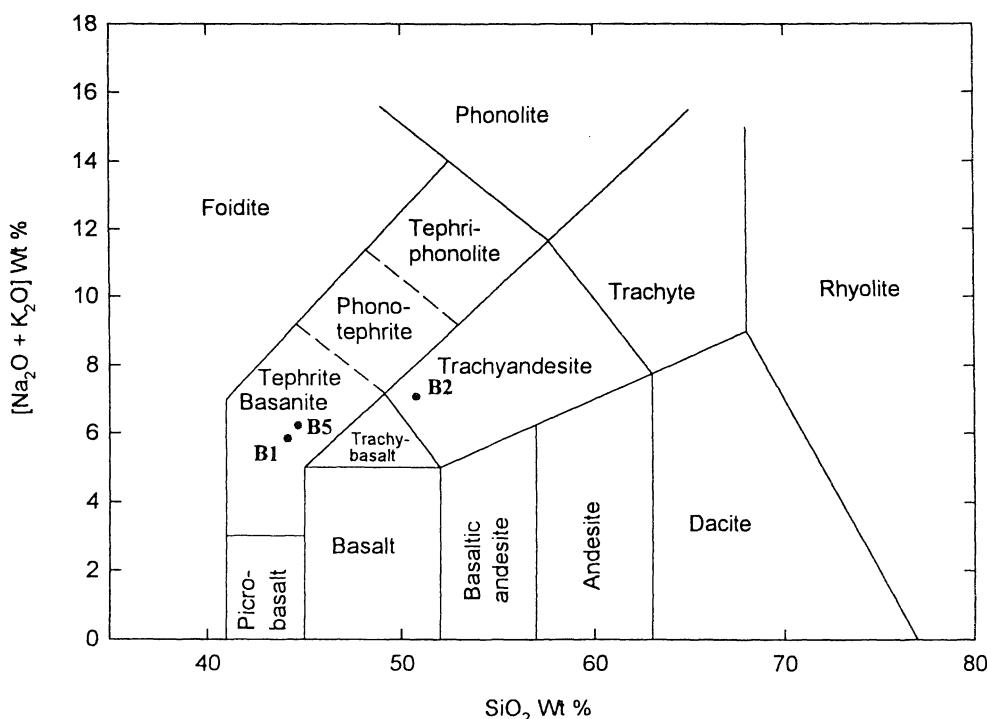


Fig. 2.- Clasificación TAS (silice frente a suma de álcalis) de las rocas muestreadas.

Fig. 2.- TAS classification (total alkalis vs silica) of the rock samples.

Para la obtención de las fibras se empleó un dispositivo diseñado y construido en nuestros laboratorios, expresamente para este fin. Basado en el proceso J.M., de uso extendido en la industria de lana de rocas y escorias (12), permite transformar al material fundido en fibras en forma de lana, por dispersión al colarlo entre dos rodillos de grafito girando en sentidos opuestos a 10.000 rpm. En todos los casos el material de partida se fundió en un horno eléctrico a 1.400 °C durante 30 min, en atmósfera de aire, usando crisoles de material silicoaluminoso suministrados por la firma Lomba Camiña (Pontevedra, España).

La fibra se obtuvo a partir de las tres muestras antes reseñadas (B1, B2 y B5), ya sea directamente (sin ningún tipo de aditivo) o bien mezcladas con distintas proporciones de CaCO_3 o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Las ocho composiciones estudiadas en el presente trabajo se indican en la Tabla II, junto a la nomenclatura empleada. Con el objeto de comparar las fibras obtenidas experimentalmente con las producidas a escala industrial, se tomaron cuatro muestras de lana de roca comercial, cuya identificación se indica en la Tabla III.

La composición química de las fibras (elementos mayoritarios) se determinó siguiendo el método de Bea Barredo y Polo Díez (13), llevando las muestras a disolución mediante fusión alcalina y posterior digestión ácida. Tanto para las fibras experimentales

A device designed and built just with this purpose in our laboratories was used to obtain the fibers. It is based in the JM process, common in the rock- and slag-wool industry (12), and transforms the molten batch in fibers in the shape of wool by dispersing the cast between two graphite wheels spinning at 10.000 rpm in opposite directions. In all the cases the starting batch was melted in an electrical furnace at 1.400 °C during 30 min, in air, using silica-alumina crucibles supplied by the company Lomba Camiña (Pontevedra, Spain).

The fiber was made from the three noted samples (B1, B2 and B5) directly (without any additives) or by mixing with different proportions either CaCO_3 or $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. The eight compositions studied in the present paper are shown in Table II with the nomenclature used. Four samples of commercial rockwool were chosen for comparing the experimental made fibers with the ones produced at industrial scale (Table III).

The chemical composition of the fibers (major elements) was determined following the method of Bea Barredo and Polo Díez (13), putting the samples into dissolution by means of alkaline melting and subsequent acid digestion. The measures were done in

TABLA II (TABLE II)

Composición y nomenclatura usada para las fibras experimentales
(Composition and nomenclature used for the experimental fibers)

Muestra (Sample)	Composición* (Composition) *
1	B1 sin aditivos (<i>Without additives</i>)
1C15	B1 + 15% CaCO ₃
1D15	B1 + 15% CaMg(CO ₃) ₂
2C20	B2 + 20% CaCO ₃
5	B2 + 20% CaMg(CO ₃) ₂
5C15	B5 sin aditivos (<i>without additives</i>)
5D15	B5 + 15% CaCO ₃

* Las proporciones son el % en peso en la mezcla (por ejemplo, 1C15 significa 85% de B1 + 15% de CaCO₃)
* (*The proportions are in weight % in the mixture (for example 1C15 means 85% of B1 + 15% of CaCO₃)*)

TABLA III (TABLE III)

Muestras de lana de roca comercial
(Samples of commercial rockwool)

Nombre (Name)	País de origen (Country of origin)	Aplicación (Application)
Rockwool	Alemania (<i>Germany</i>)	Aislamiento (<i>Insulation</i>)
Eurocoustic	Francia (<i>France</i>)	Aislamiento (<i>Insulation</i>)
Izolacja	Polonia (<i>Poland</i>)	Aislamiento (<i>Insulation</i>)
Cultilene	Dinamarca (<i>Denmark</i>)	Suelo artificial (<i>Artificial soil</i>)

como comerciales las medidas se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 3100. El estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se efectuó en un microscopio Hitachi S450 y en un Zeiss DSM-950, previo recubrimiento de las muestras con una capa de oro. Las fibras experimentales se caracterizaron, asimismo, por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) en un equipo Siemens, empleando la técnica de réplica directa de carbón sobre superficies recientes de fractura en las fibras, atacadas con HF, al 2%, durante 15 s.

Los difractogramas de Rayos X se obtuvieron en un Philips PW-1720 usando radiación CoK α ”, mediante el

an Atomic Absorption Spectrophotometer Perkin-Elmer 3100. The Scanning Electron Microscopy (SEM) study was performed using a Hitachi S450 and a Zeiss DSM-950, prior gold coating of the samples. The experimental fibers were also characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) in a Siemens equipment, using the direct carbon replica technique over recent fracture sections of the fibers, prior attack with HF (2 %) during 15s.

The X-Rays Diffraction (XRD) was performed in a Philips PW-1720 powder diffractometer with CoK α ”

método del polvo desorientado, y los diagramas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) en un equipo Perkin-Elmer DTA 1700, en atmósfera de aire, a una velocidad de calentamiento de $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre temperatura ambiente y $1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$, sobre las muestras previamente pulverizadas.

Para determinar la resistencia mecánica a la tracción se extrajeron de la lana filamentos de unos 8 a 10 cm de largo, que se dividieron en dos mitades. A partir de una se determinó el área de la sección de la fibra mediante un vibroscopio electromecánico, siguiendo el procedimiento descrito por la norma ASTM D1577-90 para fibras de tipo textil (14). Se presentan los resultados para dos composiciones, 5 y 5D15, pues del resto no fue posible extraer fibras lo suficientemente largas como para ser ensayadas. La densidad de las fibras es $2,12\text{ gcm}^{-3}$ para la muestra 5 y $2,39\text{ gcm}^{-3}$ para 5D15. La otra mitad de cada filamento se ensayó en una máquina de ensayos a tracción Instron 1122, a una velocidad de estiramiento de $0,2\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ para un largo inicial de la fibra de 20 mm. La tensión de rotura se calculó a partir de la carga de rotura y del área de la sección de la fibra, medida para el fragmento adyacente correspondiente. Un mínimo de 25 ejemplares se ensayó para cada caso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. *Materias primas: curvas de viscosidad*

De los factores a estudiar en las materias primas, la viscosidad resulta esencial por ser determinante a la hora de transformar el material fundido en fibras. Esto es debido, principalmente, a que los procesos de formación de lana mineral consisten en la dispersión (por centrifugado, por medio de gas o vapor a presión, o por combinaciones de ambos) del material fundido en infinidad de pequeñas gotas que, por estiramiento, dan lugar a las fibras. Así, la viscosidad debe ser la adecuada para permitir la formación de fibras con un diámetro en torno a las 10 m. Según Zhilin [citado en (15)] el rango óptimo de viscosidad para la formación de lana mineral es de 5 a 15 días entre 1.500 y $1.400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lakatos y col., por su parte, sugieren un valor de 30 días a una temperatura de $1.371\text{ }^{\circ}\text{C}$ (11).

Utilizando el modelo propuesto por el propio Lakatos y col. (11) para calcular la temperatura a la que un material fundido (de similar composición a nuestras muestras basálticas) alcanzaría viscosidades de $\log \eta = 2,5, 2,0$ y $1,5$ (en dPas), se obtuvieron los valores representados en la Figura 3. A partir de estos tres puntos se calcularon los coeficientes de la ecuación VFT (Vogel-Fulcher-Tammann), que es la expresión más aceptada para representar el comportamiento de la viscosidad con la

radiation, and the Differential Thermal Analysis (DTA) in a Perkin-Elmer DTA 1700 equipment, in air, with a heating a rate of $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ between room temperature and $1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

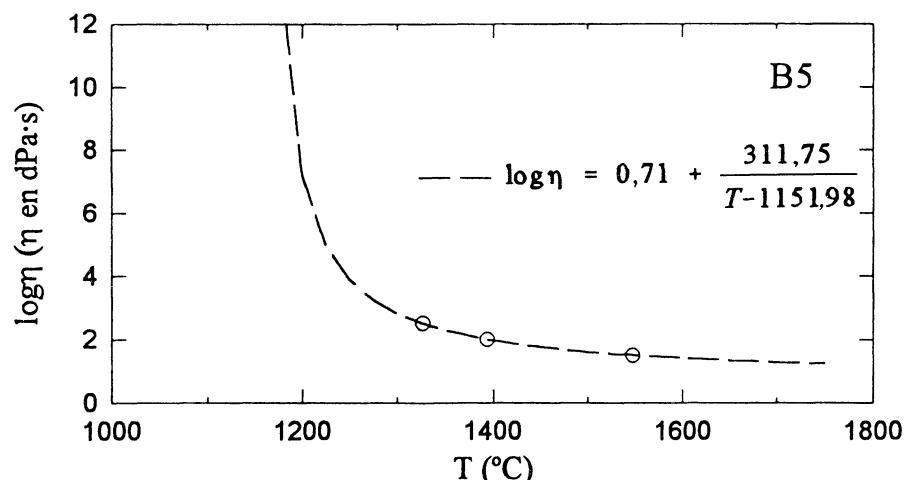
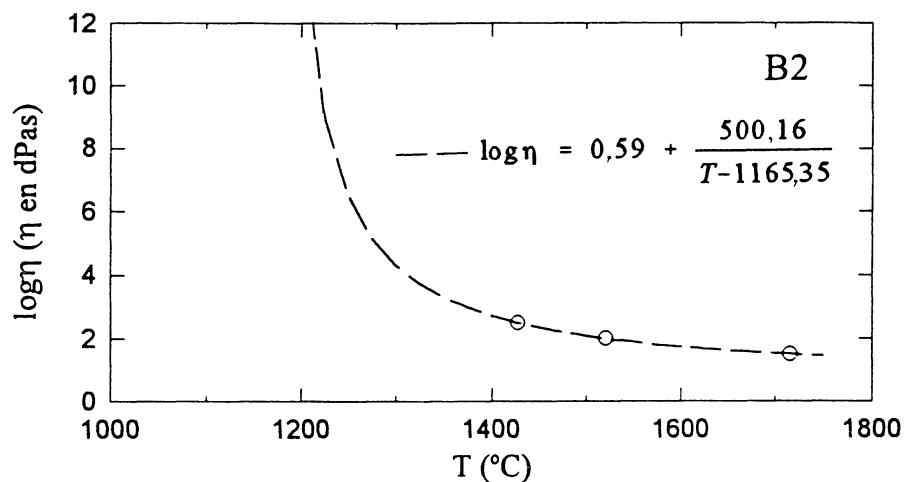
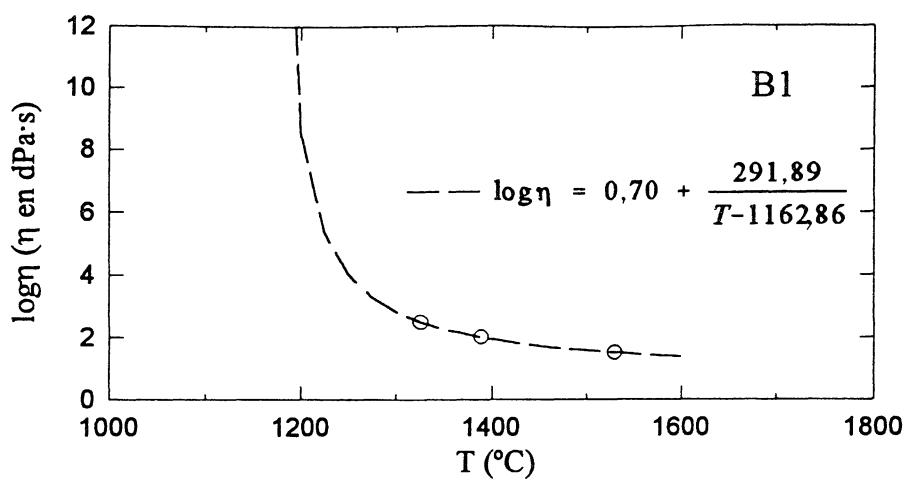
The tensile strength was measured on removed filaments from the wool, with 8 to 10 cm length. The data are reported only for the 5 and 5D15 samples because for the other ones was not possible to remove fibers long enough. Each filament was divided in half. Using one half, the cross-sectional area of each fiber was determined by means of an electromechanical vibroscope, following the standard test method ASTM D1577-90 for textile fibers (14). The mass density is $2,12\text{ gcm}^{-3}$ and $2,39\text{ gcm}^{-3}$ for the 5 and 5D15 samples respectively. The other half of the fiber was tested using an Instron 1122 tension testing machine at a strain rate of $0,2\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ and at a gauge length of 20 mm for the fibers. The failure stress was calculated using the maximum load and the cross-sectional area measured on that particular fiber's adjacent half. A minimum of 25 successful tests were performed for each case.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. *Raw materials: viscosity curves*

From the different factors to study in the raw materials, the viscosity becomes essential to transform the molten material into fibers. This is mainly because the mineral wool forming processes consist in the scattering of the molten material (by spinning, blowing or combinations of both) in a infinite number of small drops that, by stretching, from the fibers. In this sense, the viscosity should be the suitable one that allows the fibers formation, with a diameter about 10 m. According to Zhilin [cited in (15)] the optimum viscosity range for the mineral wool formation is 5 to 15 dPas between 1.500 and $1.400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lakatos et al. (11) suggest a value of 30 dPas at $1.371\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The values represented in Figure 3 were obtained using the model proposed by these authors for calculating the temperatures at what a molten material, with a similar composition to our basaltic samples, would reach viscosities of $\log \eta = 2,5, 2,0$ y $1,5$ (η in dPas). From these three points the coefficients of the VFT equation (Vogel-Fulcher-Tammann) were calculated. This relation is the most accepted one to describe the viscosity behavior with



○ Puntos calculados (*calculated points*) —— Curva VFT (*VFT curve*)

Fig. 3.- Gráficas $\log \eta$ frente a T de los valores de viscosidad calculados a partir de la composición, y de las curvas VFT deducidas a partir de ellos, para las rocas originales.

Fig. 3.- Plots $\log \eta$ vs. T of the original rocks samples, for the viscosity values calculated from the composition, and for the VFT curves deduced from them.

temperatura en un vidrio (16). Las curvas correspondientes se representan como líneas a trazos en la figura 3. Para las muestras B1 y B5 la temperatura correspondiente a una viscosidad de $\log \eta = 1,5$ ($= 30$ dPas) es de 1.530 y 1.545 °C respectivamente, sensiblemente superiores a la considerada óptima por Lakatos: 1.371 °C. Para la muestra B2 esta temperatura se sitúa en 1.716 °C, en concordancia con su mayor contenido en SiO_2 y Al_2O_3 respecto a las otras dos.

Todo ello conlleva a la necesidad de añadir óxidos de calcio y magnesio con el objeto de disminuir dicha temperatura, en mayor medida para la muestra B2. Aún así, a partir de los basaltos B1 y B5 es posible obtener fibra directamente, sin necesidad de aditivos, si bien la cantidad de fibra es escasa y, a primera vista, su diámetro elevado. Estos factores se ven notablemente mejorados por la adición de CaCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ en un 15% en peso. Para la muestra B2 es necesario añadir un 20% en peso de uno de estos carbonatos para obtener unas fibras aceptables; en caso contrario la viscosidad del material fundido no es lo suficientemente baja como para que se disperse y forme las fibras.

3.2. Fibras experimentales

La Tabla IV recoge el contenido en elementos mayoritarios determinado para las ocho composiciones de fibras obtenidas experimentalmente. No se observa una variación importante respecto a la composición de las rocas de partida (Tabla I), salvo un mayor contenido en Al_2O_3 para las muestras 1 y 5, consecuencia de la difusión entre el material fundido y el crisol (de tipo sílico-aluminoso).

the temperature for a glass (16). The corresponding curves are plotted with dashed lines in Figure 3. The temperature at a $\log \eta = 1,5$ ($\eta = 30$ dPas) viscosity for the samples B1 and B5 is 1.530 and 1.545 °C respectively, slightly above the assumed as optimum by Lakatos et al. For B2 this temperature is 1.716 °C, in concordance with the higher content in SiO_2 and Al_2O_3 regarding the other two.

This entails to the necessity of adding calcium and magnesium oxides with the purpose of reducing that temperature, mainly for B2 sample. However, it is possible to get fiber from the B1 and B5 basalts, without additives, but the fiber quantity is low and, at first sight, the diameter large. This aspect are remarkably improved adding CaCO_3 or $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ in 15 weight %. For the sample B2 it is needed to add up to 20 weight % of one on these carbonates in order to obtain acceptable fibers. If not, the viscosity of the melt is not enough low to allow the cast scattering and the subsequent fiber formation.

3.2. Experimental fibers

The major elements contents determined for the eight compositions of experimentally obtained fibers is shown in Table IV. There is not too much change respect the original rocks (Table I), unless a higher contents in Al_2O_3 for samples 1 and 5, consequence of the diffusion between the melt and the crucible (of silica-alumina composition).

TABLA IV (TABLE IV)

Análisis químico de las fibras experimentales para algunos elementos mayores (en % en peso)
(Chemical analysis of the experimental fibers for some major elements (in weight %)

Muestra (Sample)	1	1C15	1D15	2C20	2D20	5	5C15	5D15
SiO_2	44,49	42,99	43,09	44,79	44,76	43,63	43,58	44,05
Al_2O_3	18,65	18,19	18,69	19,75	19,32	19,30	18,30	18,35
Fe_2O_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_2O	3,92	3,51	3,44	5,60	6,32	3,89	3,67	3,78
K_2O	0,99	0,93	0,87	1,50	1,46	1,45	1,28	1,29

* Como hierro total: $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (as total iron: $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)

El estudio de las muestras por MEB permite apreciar una distribución de diámetros muy amplia, entre 10 y 50 μm para las fibras de los basaltos B1 y B5 sin aditivos y para las dos composiciones derivadas del traquibasalto B2 (muestras 1, 5, 2C20 y 2D20), y sensiblemente menor, entre 5 y 30 μm , para las composiciones derivadas de los basaltos B1 y B5 con CaCO_3 o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (muestras 1C15, 1D15, 5C15 y 5D15). En la Figura 4 se puede apreciar esta disminución en el rango de diámetros por efecto del carbonato, para el caso de las muestras 1 y 1C15. Por el propio método de obtención de las fibras, los filamentos que dejan tras de si las gotas del material fundido al estirarse tienen un diámetro que disminuye de la cabeza a la cola, además de variar de una gota a otra. En cuanto al aspecto geométrico, éste es bastante homogéneo para las fibras obtenidas a partir de los basaltos B1 y B5 más CaCO_3 o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, en contraste con las otras cuatro muestras (1, 5, 2C20 y 2D20), que presentan más irregularidades.

The study by SEM gives a broad diameter distribution, between 10 and 50 m for the fibers of the basalts B1 and B5 without additives and for the two compositions derived from the trachybasalt B2 (samples 1, 5, 2C20 and 2D20). It is slightly less, between 5 and 30 m, for the compositions derived from B1 and B5 with CaCO_3 or $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (samples 1C15, 1D15, 5C15 and 5D15). It is appreciable in Figure 4 this decrease in the diameters range as consequence of the carbonate for the samples 1 and 1C15. The method of manufacture implies by itself the decrease in the diameter of the filaments formed as the melt drops are stretched. This explains the broad diameter distributions obtained. The geometrical shape is very homogenous for the fibers obtained from B1 and B5 with CaCO_3 or $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, in contrast with the other four samples (1, 5, 2C20 and 2D20), with more irregularities.

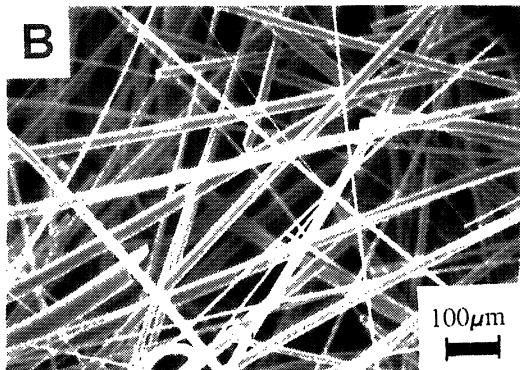
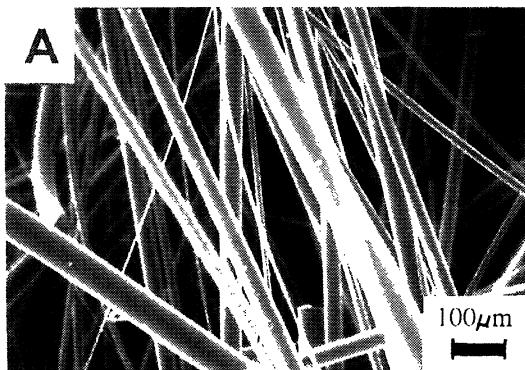


Fig. 4.- Micrografías MEB de las fibras experimentales: (A) muestra 1 y (B) muestra 1C15.

Fig. 4.- SEM micrographs of the experimental fibers.

Las fibras 1 y 5 se analizaron también por MET. Se corresponden con vidrios muy heterogéneos en ambos casos, tal como se puede apreciar en la Figura 5, con una alta separación de fases además de cristales redondeados, o gérmenes de ellos, que en algunos casos se observan agrupados en racimos. En la fibra 1 se observan cristalizaciones en el borde de la fibra de formas romboidales (Foto B), atribuibles a magnetita u olivino, formados por desvitrificación o que no han llegado a fundir completamente. En el caso de la fibra 5, las cristalizaciones aparecen en el interior y son de gran tamaño (Foto D). Por su hábito tabular y la composición química del material, cabe pensar que se trate de olivinos o plagioclásas.

Likewise, the fibers 1 and 5 were analyzed by TEM. They corresponds to very heterogenous glasses with high phase separation as well as round shape crystals, or crystals seeds, which are linked in clusters in some cases (see Figure 5). In fiber 1 there are also crystallizations in the fiber edge with a rhombus shape (Photo B), probably magnetite or olivine formed by crystallization or because they were not completely melted. In the case of fiber 5 the crystals appear in the bulk and have a large size (Photo D). Should be olivines or plagioclases because the tabular form and the chemical composition of the fiber.

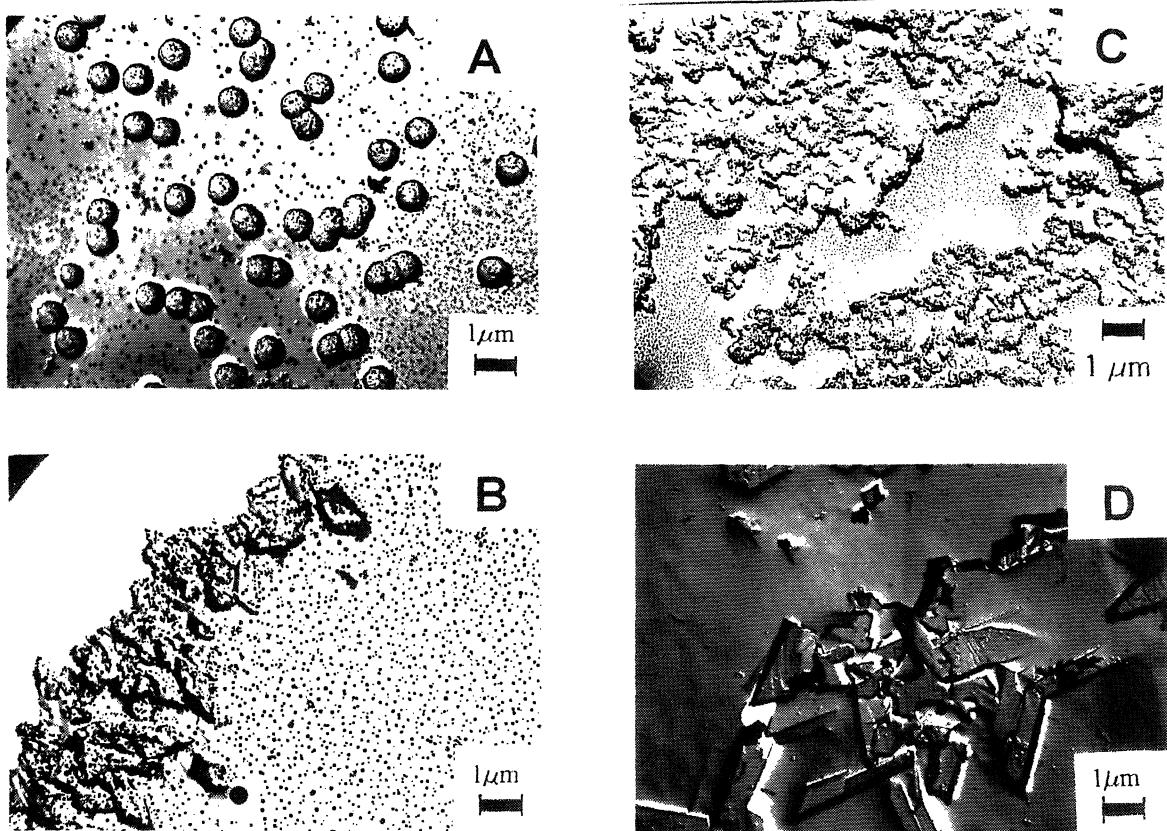


Fig. 5.- Micrografías MET de las fibras experimentales: (A) y (B) muestra 1; (C) y (D) muestra 5.

Fig. 5.- TEM micrographs of the experimental fibers.

Las ocho composiciones de fibras estudiadas presentan hábitos típicos de vidrios amorfos por DRX. Los difractogramas (Figura 6) no presentan ninguna reflexión correspondiente a estructuras cristalinas, aunque sí un fondo bastante pronunciado, característico de los vidrios con alta tendencia a la cristalización. La curvas ATD (Figura 7) de las fibras experimentales presentan un sólo efecto exotérmico en la región de temperaturas estudiada (de ambiente a 1.100 °C), asociado a la cristalización de fases en el vidrio. Para las muestras derivadas del basalto B1 y del basalto B5 la temperatura de pico decrece, en ambos casos, desde 846 °C para las muestras sin aditivos (muestras 1 y 5), hasta 841 °C al añadir CaCO_3 en un 15% (1C15 y 5C15) y hasta 830 °C si el aditivo es $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (1D15 y 5D15). Así pues, cabe esperar que las fibras que contienen estos aditivos desvitrifiquen a menor temperatura que las que carecen de ellos. Para las derivadas del traquibasalto B2 la adición de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ produce el efecto contrario, al elevar ligeramente la temperatura de pico, de 848 a 852 °C. En general, el $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ provoca, en todos los casos, efectos exotérmicos más intensos, lo que hace pensar que este compuesto favorece la desvitrificación de las fibras.

The eight studied compositions have a glassy behavior in DRX. The patterns do not show any reflection due to crystalline structures, but the baseline is high, typical of glasses with large tendency to crystallize (see Figure 6). The DTA curves for the experimental fibers have only one exothermic effect in the temperature range analyzed (room temperature to 1.100 °C), associated with the crystallization of phases in the glass (see Figure 7). For the samples derived from the basalts B1 and B5 the peak temperature decreases, in both cases, from 846 °C for the samples without additives (1 and 5) to 841 °C when CaCO_3 is added in 15 weight % (1C15 and 5C15) and to 830 °C if the additive is $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (1D15 and 5D15). In this sense, a lower devitrification temperature for the fibers with additives than for the ones without them is expected. In the case of the fiber derived from the trachybasalt B2 the effect of adding $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ is the opposite, increasing slightly the peak temperature from 848 to 852 °C. Generally, the exothermic effects are more intense in the samples with $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, thus this compound favors the fiber devitrification.

Respecto a las propiedades mecánicas, la resistencia a la tracción determinada para las fibras 5 y 5D15 es de 639 y 717 MPa, con Módulos de Young de 89 y 86 GPa, respectivamente. Así pues, el CaMg(CO₃)₂ tiene como efecto incrementar ligeramente la resistencia de las fibras. Los módulos están en consonancia con los reseñados por otros autores, que lo sitúan entre 80 y 90 GPa, mientras que la resistencia a la tracción es considerablemente más baja, pues los valores encontrados en la literatura varían entre 1.500 y 2.000 MPa (4, 6-8). Sin embargo, hay que tener en cuenta que se refieren a filamento continuo y que la influencia del estado de la superficie de la fibra en la resistencia a la tracción es determinante, pues cualquier defecto

In respect to the mechanical properties, the measured tensile strength for the fibers 5 and 5D15 is 639 and 717, with a Young's Modulus of 89 and 86 GPa, respectively. The CaMg(CO₃)₂ increase in some amount the fibers strength. The Modulus values are similar with the reported ones by other authors (80-90 GPa), while the tensile strength is notably lower, as the values in the bibliography are roughly between 1.500 and 2.000 MPa (4, 6-8). However, must be considered that those results are referred to continuous filaments, and that the surface condition of the fibers have a strong influence in their strength because any defect helps the failure under tensile stress. In our case the situation is in some sense the less favorable because

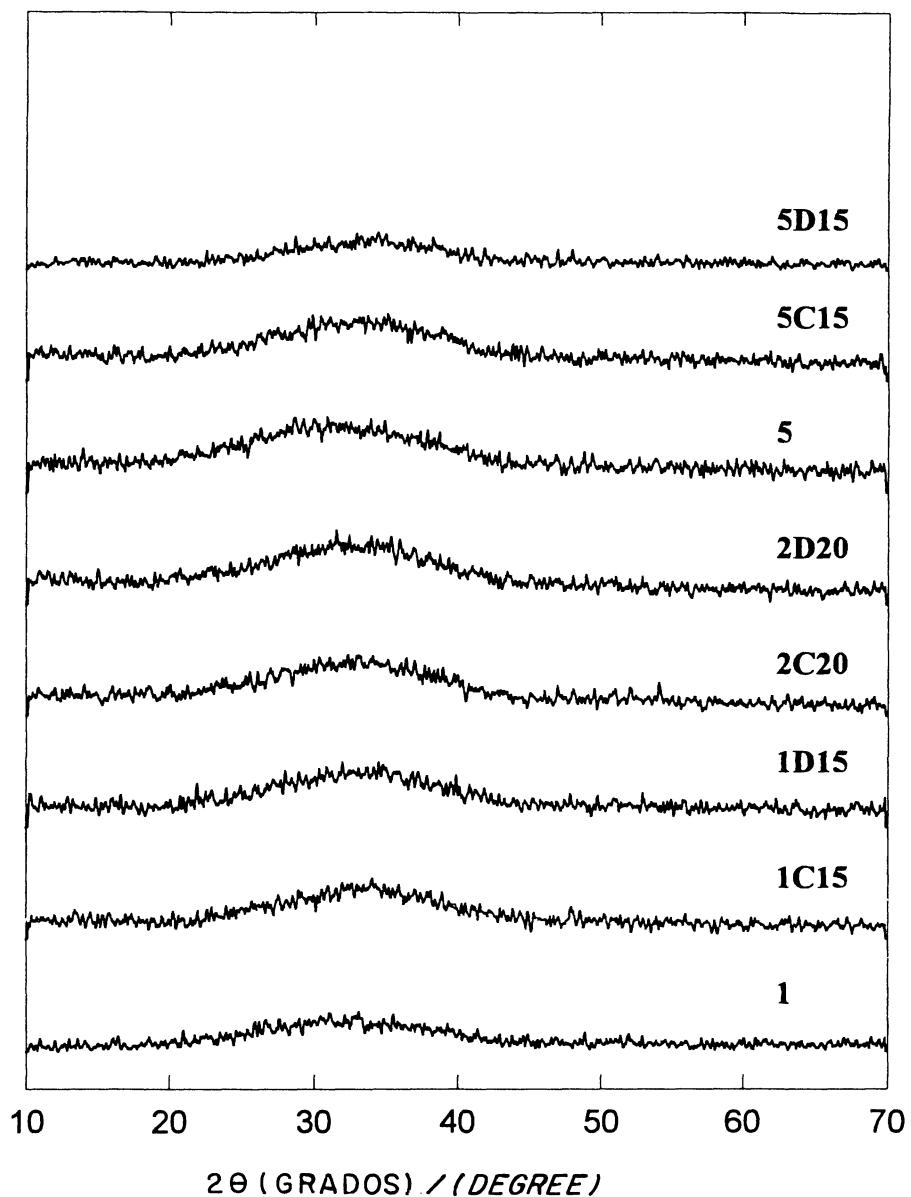


Fig. 6.- Difractogramas de rayos-X de las fibras experimentales. Rad. CoKα.

Fig. 6.- XRD patterns for the experimental fibers.

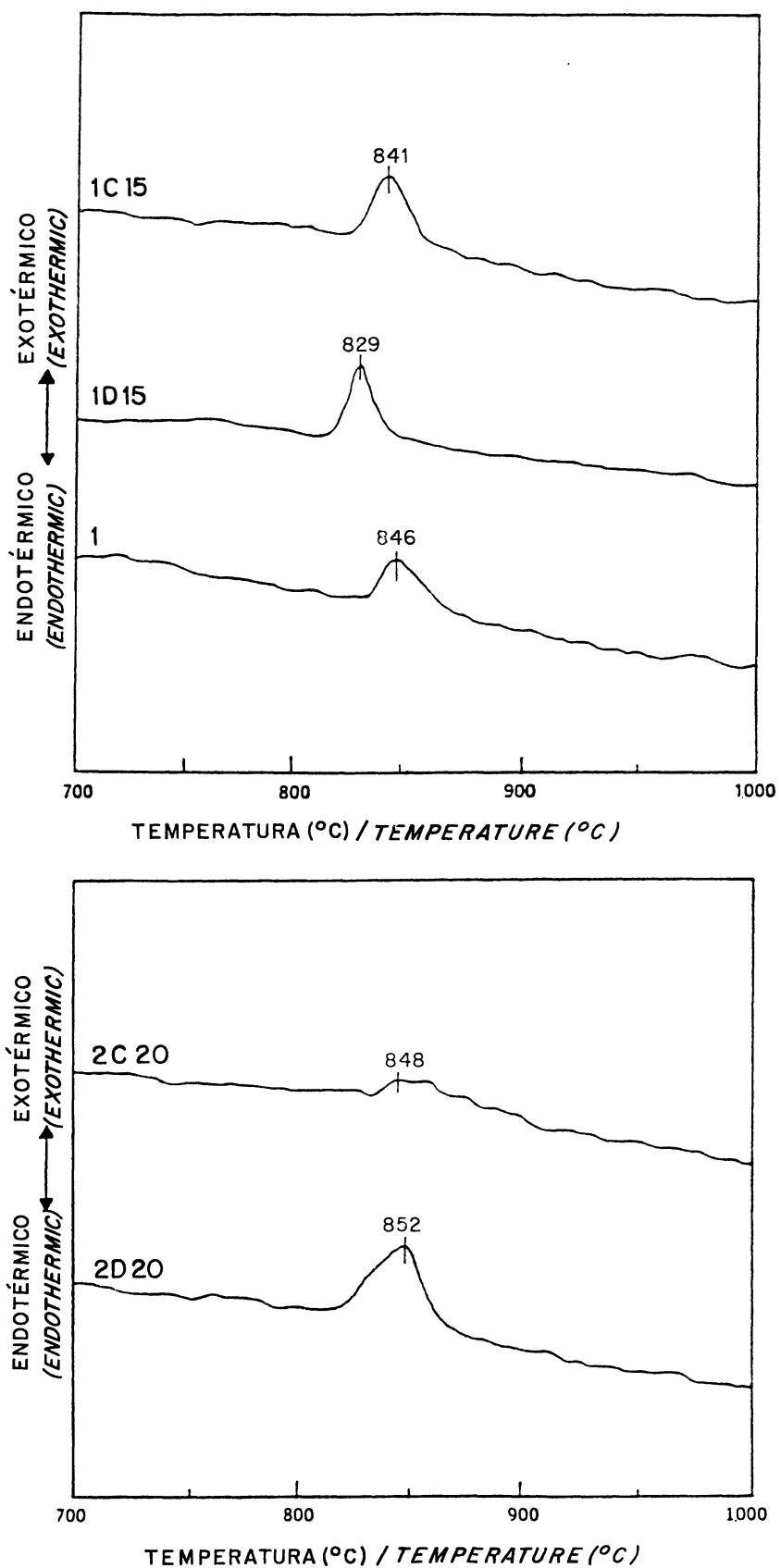


Fig. 7.- Curvas ATD de las fibras experimentales.

Fig. 7.- DTA curves for the experimental fibers.

favorece su fractura. En nuestro caso la situación es, de alguna manera, la menos favorable, pues, por la propia naturaleza de la lana, existen fricciones entre las fibras que generan estos defectos. Es lógico esperar que la resistencia sea menor respecto al filamento continuo, menos expuesto a estas perturbaciones. Por otra parte, existe una dependencia de la resistencia a la tracción respecto al diámetro de las fibras, y así cuanto menor es el diámetro mayor es la resistencia, tal como indican Andreevskaya y col. (17), que recogen valores de 920 MPa para diámetros de 17 μm . Si tenemos en cuenta que nuestras fibras tienen diámetros medios entre 20-30 μm , los valores de resistencia a la tracción encontrados no son muy dispares de los reseñados por dicho autor.

3.3. Fibras comerciales

Las composiciones de las muestras *Rockwool* y *Eurocoustic* (Tabla V) guardan gran paralelismo, 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 25% de CaO; parece claro que su uso como suelo artificial condiciona la composición.

there are frictions between the fibers in the wool, which generate those defects. Is expected then a lower strength respect the continuous filaments, not exposed to this damage. On the other hand, the tensile strength depends on the fiber diameter, thus lower the diameter higher is the strength, as Andreevskaya et al (17) mentions, who reports tensile strengths of 920 MPa for a diameter of 17 μm . As the average diameter of our fibers is about 20-30 μm , the determined tensile strength is not very far from those reported by Andreevskaya et al.

3.3. Commercial fibers

The compositions of the Rockwool and Eurocoustic samples (Table V) are very similar, showing a close origin. Izolacja has higher content in iron and magnesium and lower in calcium. Cultilene is quite different, with very low content in iron and near a 25% of CaO; seems clear that the composition is conditioned by the use as artificial soil.

TABLA V (TABLE V)

Análisis químico de las fibras comerciales (en % en peso)
(Chemical analysis of the commercial fibers (in weight %))

Muestra (Sample)	Rockwool	Eurocoustic	Izolacja	Cultilene
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

* Como hierro total: FeO + Fe₂O₃ (As total iron: FeO + Fe₂O₃)

La micromorfología de las fibras (Figura 8) indica una distribución de tamaños similar para todas: entre 5 y 20 μm para *Rockwool* y *Eurocoustic*, 5-25 μm para *Cultilene* y 5-50 μm 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.

The micromorphology (see Figure 8) shows a similar diameter distribution for the four samples: 5-20 μm for Rockwool and Eurocoustic, 5-25 μm for Cultilene and 5-50 μm for Izolacja. The geometric aspect is very uniform in all of them; Izolacja is the only one with structural defects (Photo C), probably as consequence of the composition.

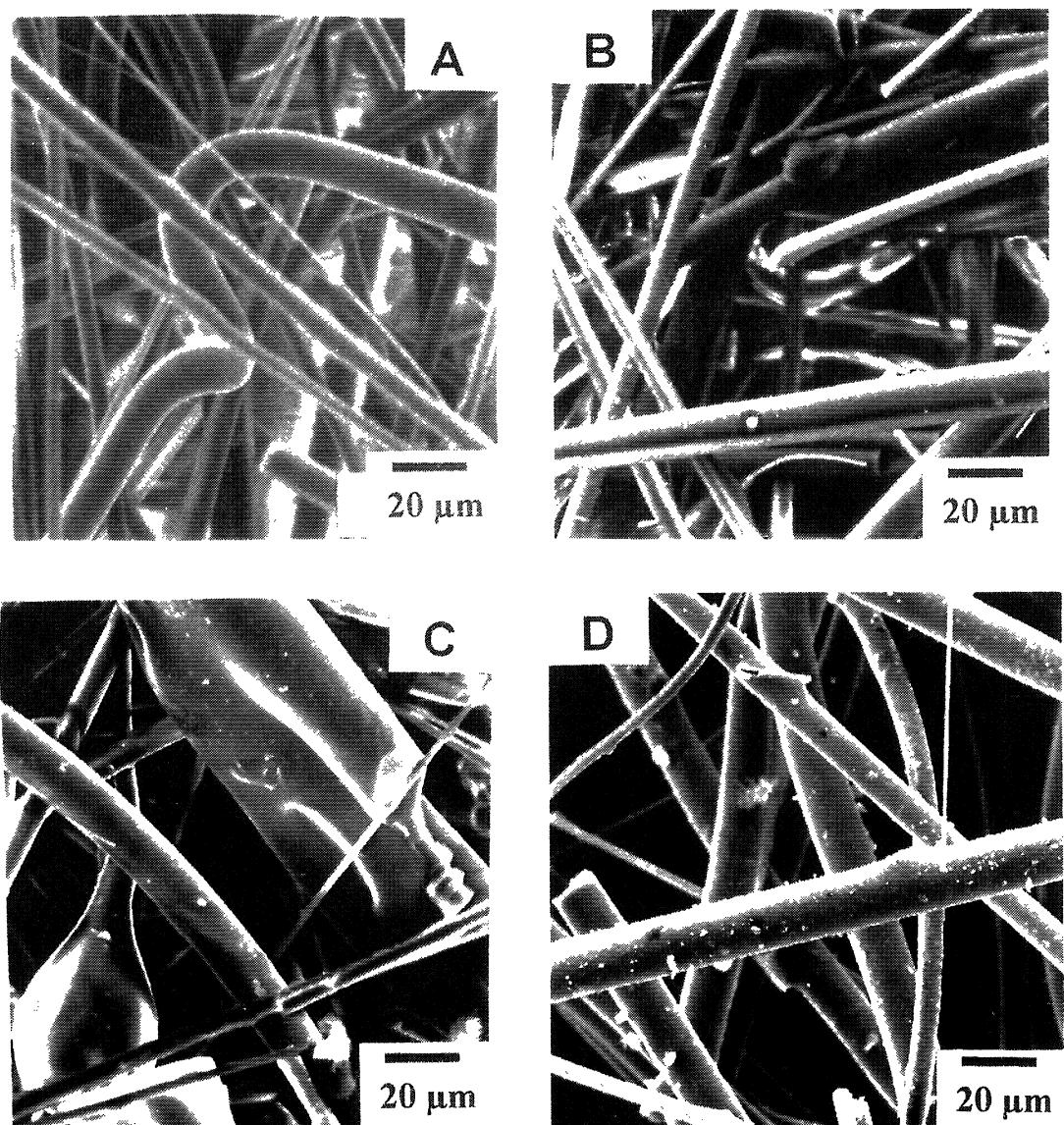


Fig. 8.- Micrografías MEB de las fibras comerciales: (A) *Rockwool*, (B) *Eurocoustic*, (C) *Izolacija* y (d) *Cultilene*.

Fig. 8.- SEM micrographs for the commercial fibers.

Todas las muestras son amorfas en DRX, no presentando reflexiones correspondientes a fases cristalinas (Figura 9). Su comportamiento térmico en atmósfera oxidante (aire), presenta efectos exotérmicos muy leves a 500 °C para *Rockwool* y *Eurocoustic*, y más intensos para *Izolacija* (Figura 10) que, además, cuenta con otro pico exotérmico a 835 °C, asociado a la cristalización de augita (según se deduce de los resultados de DRX para esta muestra tratada a 800 °C durante 4 horas). El pico en torno a 500 °C se debe a la descomposición térmica de la resina polimérica usada en la manufactura de estos materiales.

All the samples are glassy by DRX, without reflections due to crystalline phases (see Figure 9). The DTA curves (in air) show smooth exothermic effects at 500 °C for Rockwool and Eurocoustic, and more intense for Izolacija (see Figure 10). This sample has another effect at 835 °C associated to the crystallization of augite (deduced from the DRX results for this sample treated at 800 °C 4h). The lower temperature effect is consequence of the degradation of the polymeric resin used in the manufacture of these materials.

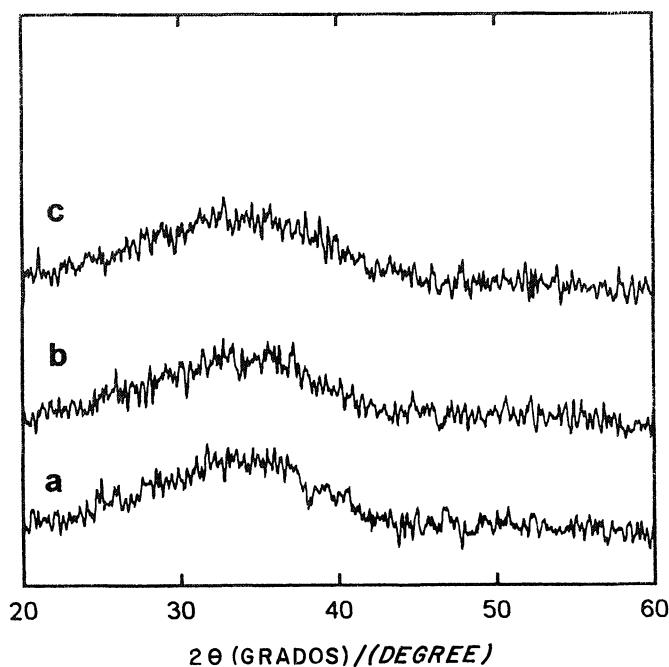


Fig. 9.- Difractogramas de rayos-X para las fibras comerciales: (a) *Rockwool*, (b) *Eurocoustic* y (c) *Izolacja*. Rad. CoKa.

Fig. 9.- XRD patterns for the commercial fibers.

4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido fibra en forma de lana mineral a partir de tres muestras de rocas de la Isla de Tenerife: dos basaltos y un traquibasalto. Para ello se ha empleado un proceso basado en el centrifugado del material fundido. De los datos de la viscosidad, calculados a partir de la composición química, se deduce que los dos basaltos, denominados B1 y B5, reúnen las mejores condiciones de cara a su transformación en fibra, pero no llegan a los valores considerados óptimos. En todo caso, es posible obtener fibra directamente a partir de ellos, si bien la adición de CaCO_3 o de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ aumenta la cantidad producida y mejora notablemente la calidad de las fibras, reduciendo el diámetro. En el caso de la otra muestra, el traquibasalto B2, es necesaria la adición de esas sustancias con el fin de obtener fibra, y en mayor proporción que para las dos otras muestras, debido a su mayor contenido en sílice y alúmina.

La distribución de diámetros es bastante amplia para las fibras obtenidas experimentalmente, y disminuye por efecto de los aditivos en la composición original. El estudio por TEM de las muestras denominadas 1 y 5 revela la presencia de cristalizaciones y una elevada separación de fases, que junto a los datos de DRX y ATD nos hace prever una alta tendencia a la desvitrificación para este tipo de fibras. Teniendo en cuenta que ello implica la pérdida de resistencia

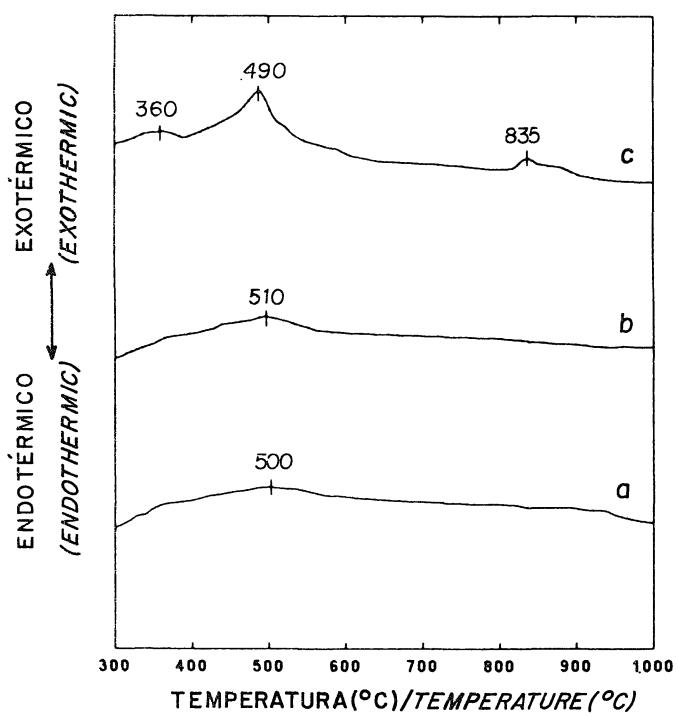


Fig. 10.- Curvas ATD para las fibras comerciales: (a) *Rockwool*, (b) *Eurocoustic* y (c) *Izolacja*.

Fig. 10.- DTA curves for the commercial fibers.

4. CONCLUSIONS

Fiber moulded as mineral wool was obtained from three samples of rocks from the Tenerife Island (Spain): two basalts and a trachybasalt. The process used consists in the spinning of the molten material. The viscosity data, calculated from the chemical composition, shows that the two basalts, named B1 and B5, possess the best conditions to be transformed in fiber, but do not reach the values assumed as optimum. Nevertheless, it is possible to get fiber directly from them, but the produced quantity is increased by adding CaCO_3 or $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, and the quality is notably improved, reducing the diameter. For the other rock sample, the trachybasalt B2, the addition of those substances is needed to obtain fibers, and in higher proportions than for the other two samples, because the higher content in silica and alumina.

The diameter distribution of the experimental fiber is very broad, but decreases as consequence of the additives. The TEM study of the samples named 1 and 5 shows the presence of crystallizations among a large phase separation. This, together with the DRX and DTA results, reveals a high tendency to crystallize for these fibers. As the microcracks between the crystals and the residual glassy phase involve a loss in the mechanical properties, the maximum temperature of

mecánica, por la aparición de microgrietas entre los cristales y la fase vítreo residual, la temperatura máxima de trabajo para estas fibras se sitúa en torno a 500 °C, aunque sería necesario un estudio más detallado al efecto para establecer con mayor exactitud este límite.

De la comparación con los datos obtenidos para las fibras de tipo comercial, 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, pero no lo suficiente para estar al mismo nivel 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*. Respecto al 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*. En definitiva, las características morfológicas y microestructurales de las fibras obtenidas por adición de CaCO₃ y CaMg(CO₃)₂ son comparables a las de la lana mineral de tipo comercial, más concretamente a las muestras *Rockwool* y *Eurocoustic*, lo que hace prever unas buenas cualidades como material aislante térmico-acústico, si bien con mayor tendencia a la desvitrificación.

use for these fibers is around 500 °C. A study in depth in this sense is necessary to establish with more accuracy this limit.

Comparing with the commercial fibers data, the structural aspect of the samples 1 and 5 is very similar to Izolacja, and the others are closed to Rockwool and Eurocoustic. The composition of the fibers derived from the basalts B1 and B5 is not very different of the Izolacja sample, except for a higher content in iron. For the B2 group the iron content is lower, but not enough to be at the same level than Rockwool and Eurocoustic. Do not seem that the experimental fibers composition are suitable for using like artificial soil, comparing with Cultilene. In regard to the thermal analysis, all the experimental fibers have an exothermic effect around 840 °C, associated to the crystallization of the glass. This behavior was only detected in the sample Izolacja. Anyway, the morphological and microstructural characteristics of the fibers obtained by the addition of CaCO₃ or CaMg(CO₃)₂ are comparable to the ones on the commercial mineral wool, specifically Rockwool and Eurocoustic. This gives good prospects to these fibers as thermo-acoustic insulation, although with a higher tendency to crystallize.

BIBLIOGRAFÍA

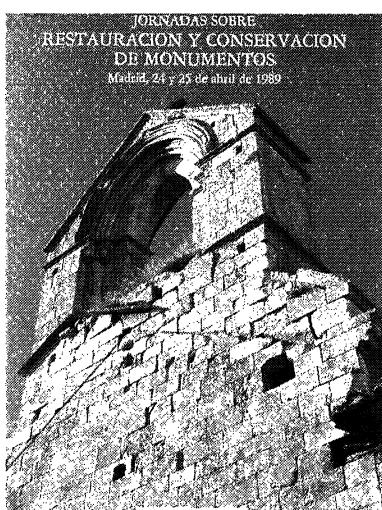
- (1) ÖHBERG, I.: "Technological development of the mineral wool industry in Europe". Ann. Occup. Hyg., 31, 4B,(1987),pp. 529-545.
- (2) WOJNAROVITS, I.: "Heat-induced structural and mechanical changes of basalt wool". Glastech. Ber. 61, 6, (1988), pp. 157-160.
- (3) WOJNAROVITS, I. and FODOR, M.: "Modelling of chemical and morphological changes of silicates fibres used in a portland cement matrix". Glastech. Ber., 64, 6, (1991), pp. 155-160.
- (4) RAMACHANDRAN, B. E., VELPARI, V. and BALASUBRAMANIAN, N.: "Chemical durability studies on basalt fibres". J. of Mat. Sci., 16, (1981), pp. 3393-3397.
- (5) YILMAZ, V. T. and GLASSER, F. P.: "Reaction of alkali-resistant glass fibres with cement. Part 1. Review, assessment and microscopy". Glass Tech., 32, 3, (1991), pp. 91-98.
- (6) SUBRAMANIAN, R. V., WANG, T. J. and AUSTIN, H. F.: "Reinforcement of polymers by basalt fibers". Sampe Q., 8, 4, (1977), pp. 1-10.
- (7) PARK, J.M. and SUBRAMANIAN, R.V.: J. Adhesion Sci. Technol., 5, 6, (1991), pp 459-477.
- (8) PARK, J.M. and SUBRAMANIAN, R.V.: "Effects of silane coupling agents on internal reinforcement of wood by E-glass and basalt fibers". J. Adhesion Sci. Technol., 8, 12, (1994), pp.1473-1483.

- (9) VICENTE-MINGARRO, I., CALLEJAS, P. y RINCÓN, J. M^a.: "Caracterización de basaltos canarios como materia prima para a fabricación de fibra de vidrio y materiales vitrocerámicos" en *Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos*, editor Rincón, J. Ma., SECV- Faenza Editrice Iberica, (1990) Castellón, pp 75- 78.
- (10) CÁCERES, J., GARCÍA HDEZ., J., CALLEJAS, P. and RINCÓN J.M^a.: "Microstructural and analytical characterization of some commercial and experimental mineral glass fibers". *Glass Technology*, 34, 4, (1993), pp. 159-162.
- (11) LAKATOS, T., JOHANSSON, L. G. and SIMMINGSKÖLD, B.: "Viscosity and liquidus temperature relations in the mineral wool part of the system SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-Alkalies-FeO-Fe₂O₃". *Glasteknisk Tidskrift*, 36, 4, (1981), pp. 51-55.
- (12) MOHR, J.G. and ROWE, W.P.: "Fiber glass", VNR, New York (1978).
- (13) BEA BARREDO, F., and POLO DIEZ, L.: "Optimization of silicate rocks decomposition for determination of major elements by AAS". *Talanta*, 3, (1976), pp. 859-61.
- (14) ASTM D1577-90: "Standard test method for linear density of textiles fibers".
- (15) QUON, D. H. H., and WANG, S. S.: "Viscosity-temperature relationship of materials used for the experimental production of mineral wool". *J. of the Canadian Ceramic Soc.*, 50, (1981), pp. 17-22.
- (16) VOGEL, W.: "Chemistry of Glass". Am. Cer. Soc., Columbus (Ohio), (1985).
- (17) ANDREEVSKAYA, G.D. and PLISKO, T.A.: "Some physical properties of continuous basalt fibers". *Steklo i Keramika*, 20, 8, (1963), pp. 15-18.

* * *

publicación del IETCC/CSIC

RESTAURACIÓN Y CONSERVACIÓN DE MONUMENTOS



Esta publicación recoge las ponencias e intervenciones presentadas en las Jornadas sobre Restauración y Conservación de Monumentos, celebradas en el Instituto Eduardo Torroja en colaboración con el Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, y cuyo interés y vigencia hacen de esta obra un valioso instrumento de consulta para los profesionales interesados en la temática de la conservación y restauración del Patrimonio artístico y cultural.

Un volumen de 19,5 x 21 cm, 204 págs., con numerosas fotografías en color, figuras de línea, gráficos, tablas, etc.

Madrid, 1991.
Existencia limitada de ejemplares.

Índice

• Prologo Antonio Más-Guindal Latarga	89
• Conclusiones	
• Presentación Fernando Aguirre de Yraula	
• El Patrimonio Cultural como método científico. Antonio Más-Guindal Latarga	
• LA PIEDRA. (Portadilla)	
• Mecanismos de Degradoación	
• Mecanismos de alteración en materiales pétreos. M. Ángeles Vicente	
• Deterioro de materiales pétreos por microorganismos. Cesáreo Suárez Jiménez	
• Métodos de diagnóstico	
• Aplicación de los criterios físicos-mecánicos y de la instrumentación analítica aplicada al diagnóstico del estado de deterioro de los materiales pétreos. Francisca Puerto Martín	
• Aplicación de la instrumentación analítica para la caracterización química y física de los materiales pétreos, orientación y diagnóstico de su estado de deterioro. Moisés Fernández Rojas	
• Estudio del estudio de deterioro de los materiales pétreos en conjuntos monumentales. María Pilar Lázaro	
• La arenisca y el conjunto catedralicio de Salamanca. María Pilar de Lázaro	
• Deterioro de los materiales artificiales en la Catedral de Toledo. M. Teresa Blanco Varela	
• Colonizaciones y alteración de la piedra por líquenes, briófitos y plantas superiores en las Catedrales de Salamanca, Sevilla y Toledo. J. García Rowe y C. Suárez Jiménez	
• La restauración y rehabilitación del conjunto catedralicio de Salamanca. Valentín Berriocheta Sánchez-Moreno	
• Materiales de Reparación	
• Materiales de reparación: sus mecanismos de actuación y criterios de selección (limpieza y protección de fachadas). Juve María Cabrera Garrido	89
• Exposición de casos prácticos por empresas especializadas. AGROMAN, Empresa Constructora, S. A. Julián Pérez Martín	101
• Experiencias en la Restauración y conservación de monumentos. TEXSA, S. A. M. Carmonel De May	121
• TIE-RRA (adobe y yeso)	127
• Mecanismo de degradación	129
• El Patrimonio construido con tierra: necesidad de su preservación. Julián Salas	129
• Métodos de Diagnóstico y Envío	135
• Consolidación, mejoras y nuevas técnicas de construcción con tierra. M. Jesús Gómez	135
Sistema de Reparación	143
• La Muralla de Niebla (Huelva). Ismael Guarner González	143
• Rehabilitación del Castillo de Toral de los Guzmanes de León. Mariano Vázquez y Eloy Algorri	149
• Rehabilitación de la casa-castillo de Betera, Valencia. Francisco Jurado Jiménez	165
• Actuaciones recomendables en restauraciones de edificios antiguos. Gabriel López Collado	177
OBRA DE FÁBRICA DE LADRILLO Y REVESTIMIENTO TRADICIONALES	183
Mecanismos de Degradoación	185
• Esferescencias. José Garralón Jordà	185
Métodos de Diagnóstico y ensayo	191
• Patología constructiva de fachadas urbanas. Juan Monjo Carrín	191
• Métodos de eliminación de humedades por capilaridad. Fernando Piñilla Velasco	199