

Materiales cerámicos fértiles en fusión termonuclear.

Parte II. Síntesis y sinterización del metasilicato de litio

A. LA IGLESIA

Instituto de Geología Económica del C.S.I.C. Facultad de Ciencias Geológicas. Univ. Complutense de Madrid

M. P. ROMERO PENA

Dpto. Edafología y Química Agrícola. Facultad de Farmacia. Univ. de Santiago de Compostela

RESUMEN.—Materiales cerámicos fértiles en fusión termonuclear. Parte II. Síntesis y sinterización del metasilicato de litio.

Se estudia la síntesis y sinterización de metasilicato de litio, un posible candidato a material fértil en fusión nuclear. La síntesis se ha realizado por reacción en estado sólido entre carbonato de litio y óxido de silicio. La formación transcurre por una reacción consecutiva cuyo producto intermedio es el disilicato de litio, según pone de manifiesto la difracción de rayos X.

La termogravimetría demuestra la influencia de la cristalinidad y tamaño de partícula de la sílice en la reacción, obteniendo valores de energías de activación que van desde 51,6 KJ/mol para gel de sílice de alta superficie hasta 272,0 KJ/mol para vidrio de sílice de baja superficie.

El estudio de la sinterización indica que para conseguir densidades de sinterizado comprendidas entre 75 y 85% de la densidad teórica, es preciso emplear metasilicato de litio procedente de gel de sílice de alta superficie específica y realizar la sinterización entre 800 y 900°C.

ABSTRACT.—Ceramics for termonuclear fusion. Part II. Synthesis and sintering of lithium metasilicate.

The synthesis and sintering of lithium metasilicate, a possible candidate as fuel in nuclear fusion has been studied. This synthesis has been carried out by solid state reaction between lithium carbonate and silicon oxide. As was demonstrated by X-ray diffraction the formation takes place by a consecutive reaction where the intermediate. The thermogravimetric analysis has shown the influence of the silica particle size and crystallinity on the reaction giving rise to activation energy values of 51,6 kJ/mol for silica gel with high specific surface and 272,0 kJ/mol for silica glass with low specific surface.

The sintering study shows it is necessary to use lithium metasilicate from high specific surface silica and carrying out.

The sintering study between 800° and 900°C for obtaining sintered densities between 75-85% of theoretical density.

1. INTRODUCCION

En un artículo anterior (1) se dio cuenta de los resultados obtenidos en el estudio de la síntesis y sinterización del ortosilicato de litio, uno de los materiales que actualmente se está estudiando en Europa, Estados Unidos y Japón como potencial «brider». En la introducción de aquel artículo se trataba, de forma sucinta, la problemática actual de los «brideres» sólidos. En ésta, trataremos de la problemática de la síntesis de los silicatos de litio.

1.1. Síntesis de los silicatos de litio

Las características especiales del catión litio, intermedias entre los cationes alcalinos y alcalinotérreos se manifiestan ampliamente en sus compuestos con el silicio. Los silicatos de litio tienen propiedades intermedias entre los silicatos alcalinos y los silicatos alcalinotérreos que se evidencian en constantes ópticas, solubilidad en agua, facilidad de cristalización y temperatura de fusión. Mientras que los cationes alcalinos, debido a su alta basicidad, tienden a formar compuestos estables de alto contenido en sílice tales como disilicato, trisilicato o tetrasilicato, los alcalinotérreos forman

silicatos de bajo contenido en sílice como los orto y metasilicatos. En una situación intermedia, el ortosilicato de litio es el más estable de los ortosilicatos alcalinos, pero menos estable que los alcalinotérreos. El comportamiento del metasilicato de litio es prácticamente igual al del ortosilicato, su punto de fusión es mayor que el de cualquier metasilicato alcalino e inferior al de cualquier metasilicato alcalinotérreo. En esta misma línea, el disilicato de litio es poco estable, pero más que cualquiera de los alcalinotérreos.

El sistema binario $\text{Li}_2\text{-SiO}_2$, fue estudiado por primera vez por Kracek (2), identificando las distintas fases por medida de índices de refracción. Esta investigación puso de manifiesto la existencia de tres fases cristalinas que corresponden químicamente a ortosilicato (Li_4SiO_4), disilicato ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y metasilicato (Li_2SiO_3). Posteriormente (3) se confirma por difracción de rayos X la formación de tres únicas fases cristalinas en los intervalos de composición estudiados por (2). En los últimos años se han descrito dos nuevas fases cristalinas reconocidas por difracción de rayos X: polisilicato (Li_2SiO_3)_x (4) y piroxilicato, $\text{Li}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)$ (5), ambos poco estables.

Debido al pequeño tamaño del ion de litio, el sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ presenta una enorme facilidad para la formación de fases vítreas en un amplio intervalo de relación molar $\text{Li}_2\text{O:SiO}_2$. Además, la elevada intensidad de campo del catión Li^+ , favorece la posterior cristalización de estos vidrios produciendo compuestos vitrocrystalinos, donde una matriz

Recibido el 5-9-88 y aceptado el 21-2-89.

vítrea soporta los microcristales de silicato de litio. Una buena parte de los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, no son transparentes debido a la cristalización con separación de fases, relacionada con la existencia de una amplia zona de inmiscibilidad del *subliquidus* según demostraron (6). Debido a que los materiales vitrocrystalinos o vitrocerámicos de sílice y litio, presentan importantes propiedades mecánicas y térmicas (7), se han realizado muchos estudios sobre la separación de fases en el sistema $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}$, (7), (8), (9) y (10).

Las distintas síntesis de silicatos de litio, que recoge la bibliografía, se pueden clasificar en cuanto al procedimiento, en:

- Síntesis por fusión-recristalización.
- Síntesis por recristalización de vidrios.
- Síntesis por reacción en estado sólido.
- Síntesis por vía húmeda.

El primer procedimiento consiste en fundir una mezcla de óxido de litio y sílice de apropiada razón molar al silicato a sinterizar y recristalizar por enfriamiento. En lugar de emplear el óxido de litio, se usa hidróxido u otra sal lábil (carbonato). Esta técnica se viene ampliando desde 1881, cuando Hautefeuille y Margottet, citados en (11), consiguen obtener por primera vez metasilicato y ortosilicato de litio, fundiendo por encima de 1.200°C mezclas apropiadas de $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2$ y enfriando rápidamente («quenching»). Esta técnica tiene el grave inconveniente, apuntado en el párrafo anterior, de la posible formación de compuestos vitrocrystalinos. Si el enfriamiento se realiza lentamente, aparecen mezclas cristalinas polifásicas. Por el contrario, si se realiza rápidamente, aparecerá una sola fase de microcristales suspendidos en la matriz vítrea. Así (5), preparan el piro-silicato de litio por fusión a 1.300°C de una mezcla de Li_2O y SiO_2 , de razón molar 3:2 y posterior «quenching» a temperatura ambiente. Estos autores indican que, si el enfriamiento de la masa fundida se realiza lentamente, se obtiene una mezcla de metasilicato y ortosilicato. Por el enfriamiento rápido consiguen (2) y (3), obtener disilicato, metasilicato y ortosilicato puros. Sin embargo (4), prepara el polisilicato fundiendo a 1.240°C , una mezcla estequiométrica de Li_2CO_3 y SiO_2 , con posterior enfriamiento lento en horno. Posiblemente, el mayor problema de esta técnica, cuando se aplica a la obtención de silicatos usados como brideres, sea el difícil control del tamaño de grano.

El segundo procedimiento se ha empleado en pocos casos (7), (9) y (10), cristalizan disilicato de litio por calentamiento programado de vidrios de composición $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, obteniendo el disilicato en una reacción fuertemente exotérmica. Sin embargo (5), al intentar cristalizar un vidrio, de composición química piro-silicato de litio, calentado lentamente hasta 900°C , obtienen una mezcla de meta y ortosilicato de litio. Esta técnica, igual que la anterior, tiene también el problema del difícil control de tamaño de grano.

La tercera técnica consiste en la reacción en estado sólido a temperaturas inferiores a 900°C , de mezclas de óxido de litio, o de sales que al descomponerse lo produzcan (carbonato o nitrato de litio) con óxido de silicio o fases amorfas de la sílice de elevada superficie específica para favorecer la reacción. Por esta técnica se han conseguido obtener casi todos los silicatos de litio (1), (10), (12), (13) y (14). Una variante de esta técnica consiste en realizar bajo presión a alta temperatura «Hot Pressing»; por este procedimiento se han obtenido los silicatos, aluminatos y zirconatos de litio

(15) y (16), con la gran ventaja de obtener productos de alta densidad con tamaño de grano bajos.

Por vía húmeda se ha obtenido el metasilicato de litio (14), empleando una suspensión de SiO_2 amorfo en agua a la que se le agrega lentamente una solución de LiOH , precipitando $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, amorfo a los rayos X. Secando la suspensión por pulverización (técnica de «spray»), se obtienen partículas esféricas de diámetros comprendidos entre 5 y $20 \mu\text{m}$, fácilmente sinterizables a 1.000°C .

En este artículo se da cuenta del estudio realizado sobre la síntesis por reacción en estado sólido, su correspondiente cinética y sinterización del metasilicato de litio. La técnica empleada para la obtención del metasilicato de litio se basa en la reacción en estado sólido entre el carbonato de litio y el dióxido de silicio. A alta temperatura, el carbonato de litio se descompone produciendo óxido de litio según la reacción:



Según (17), esta reacción se produce hacia los 710°C . El óxido de litio que aparece reacciona con el dióxido de silicio produciendo metasilicato de litio según:



la reacción total puede expresarse como:



Este estudio se ha realizado a escala de laboratorio, consiguiendo pastillas de metasilicato de litio que se adaptan a las actuales especificaciones para su posible empleo como brider en el futuro reactor de fusión.

2. MATERIALES Y METODOS

Los materiales de partida usados en la síntesis son: carbonato de litio, cuarzo y gel de sílice de superficie específica $291 \text{ m}^2/\text{g}$, descritos en (1), (18) y (19). Por calcinación de este gel se obtuvieron los siguientes materiales de menor superficie específica.

- Sílice de superficie específica $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$, por calcinación durante una hora a 1.050°C .
- Sílice de superficie específica $96,2 \text{ m}^2/\text{g}$, por calcinación durante 30 minutos a 900°C .
- Sílice de superficie específica $158,5 \text{ m}^2/\text{g}$, por calcinación durante 10 minutos a 900°C .

También se ha usado vidrio de cuarzo con tamaño de partícula menor de $0,075 \text{ mm}$ y superficie específica $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para la obtención del metasilicato de litio se empleó la reacción en estado sólido en la mezcla de Li_2CO_3 y SiO_2 , de relación molar 1:1. El procedimiento se describe en (1) y consiste básicamente en: preprensado a 150 MPa , granulado a $0,5 \text{ mm}$, prensado a 200 MPa y posterior calcinación a 700°C durante 5 horas, estudiando la cinética de formación por difracción de rayos X.

La difracción de rayos X se realizó con el aparato y técnica descritos en (1). Sin embargo, en el presente trabajo se efectuó el análisis cuantitativo por difracción de rayos X por el método del patrón interno. Una amplia descripción de este método puede encontrarse en (20). Como fase diluyente se usó gel de sílice y como patrón interno fluorita. Las re-

flexiones analíticas seleccionadas para las fases en estudio son las siguientes:

- Disilicato de litio (ficha ASTM 29-650): reflexión (111) a 3,609 Å.
- Cuarzo (ficha ASTM 5-490): reflexión (101) a 3,343 Å.
- Metasilicato de litio (ficha ASTM 29-829): reflexión (111) a 3,302 Å.
- Carbonato de litio (ficha ASTM 22-1141): reflexión (002) a 2,812 Å.

La fabricación de pastillas, la medida de superficie específica de polvos y las determinaciones de análisis térmico diferencial y termogravimétrico, se han realizado con los aparatos y métodos descritos en (1).

3. RESULTADOS

3.1. Estudio de la síntesis por análisis térmico diferencial

En la figura 1 se presentan los diagramas de ATD de reacción entre las distintas fases de la sílice empleadas y el carbonato de litio. estas curvas son muy parecidas, todas ellas presentan un doble efecto endotérmico con un máximo ha-

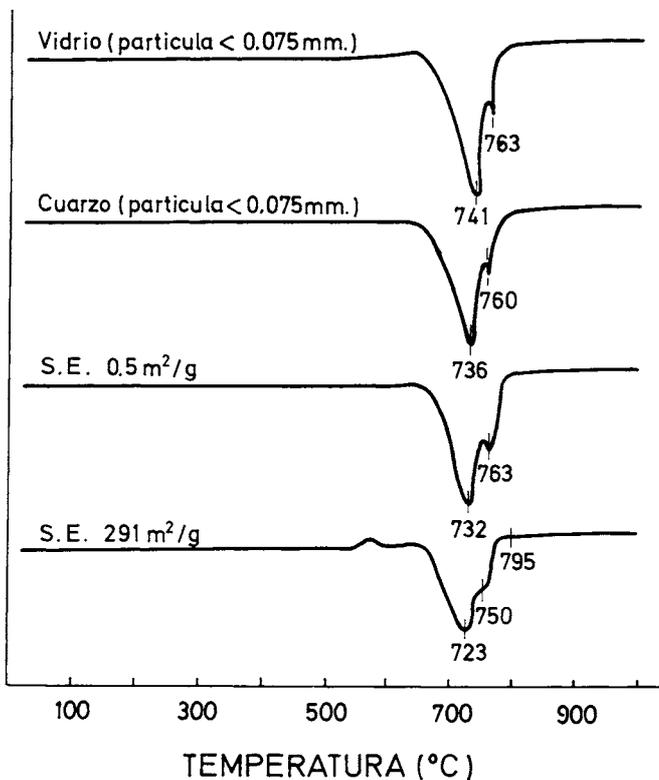


Fig. 1.—Diagramas de análisis térmico diferencial de la reacción entre el carbonato de litio y distintos tipos de sílice.

cia los 730°C, seguido de otro hacia los 760°C, que deben atribuirse a la rotura de la red del carbonato de litio y a la inmediata pérdida de dióxido de carbono. El máximo del primer efecto endotérmico se consigue a mayor temperatura en las reacciones que emplean vidrio de sílice o cuarzo, 741 y 736°C, respectivamente. En las restantes reacciones con geles de sílice, la temperatura del máximo del primer efecto endotérmico aumenta conforme disminuye la superficie es-

pecífica de la sílice. La temperatura del máximo del segundo efecto endotérmico varía, desde 750°C para el gel de superficie específica 291 m²/g, hasta 763°C para el vidrio y para el gel de sílice de superficie específica 0,5 m²/g. No se ha observado una neta dependencia entre la superficie específica de la sílice y la temperatura del segundo máximo endotérmico.

3.2. Estudio de la reacción por difracción de rayos X

Para conocer la influencia de la superficie específica de la sílice en la cinética de reacción, se realizaron experiencias de síntesis a 700°C, empleando sílice de superficie específica 291, 158,5, 96 y 0,5 m²/g, estudiando por difracción de rayos X los productos de reacción. En la figura 2 se presentan los resultados obtenidos empleando sílice de 291 m²/g.

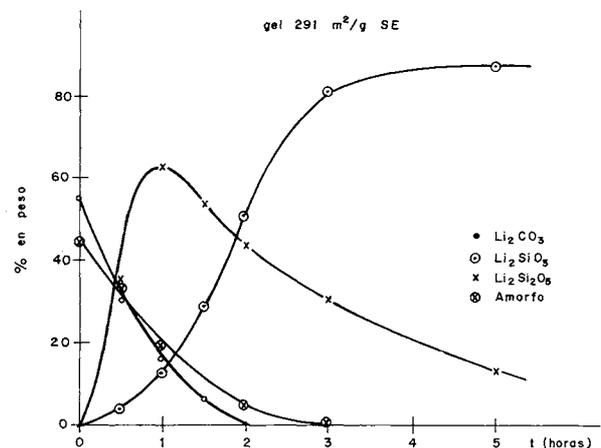


Fig. 2.—Cinética de reacción a 700°C entre el carbonato de litio y el gel de sílice de 291 m²/g de superficie específica. Porcentajes medidos por difracción de rayos X.

La forma «S» de la curva de formación del metasilicato de litio, junto con la existencia de un máximo en la curva del disilicato indica que la formación del metasilicato de litio transcurre por una reacción consecutiva, cuyo producto intermedio es el disilicato de litio. Las curvas cinéticas obtenidas para las reacciones empleando sílice de 158,5, 96 y 0,5 m²/g son similares.

Para estudiar cuantitativamente los resultados cinéticos, se ha tomado como base la ecuación:

$$v = d[A]/dt = k[A]^n \tag{4}$$

tomando logaritmos neperianos

$$\ln \frac{\Delta[A]}{\Delta} = \ln k + n \ln[A] \tag{5}$$

Si en lugar de tomar concentraciones tomamos tantos por ciento en peso:

$$\ln \frac{\Delta\%A}{\Delta t} = \ln k + n \ln \% A \tag{5}$$

Al representar los valores de $\ln(\Delta\%A/\Delta t)$ se obtiene una recta, cuya ordenada en el origen es el logaritmo neperiano de la constante de velocidad y cuya pendiente es el orden de reacción.

TABLA I

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA DE LA SILICE EN LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD Y ORDENES DE REACCION DE LA DESCOMPOSICION DE CARBONATO Y DISILICATO DE LITIO Y DE LA FORMACION DE METASILICATO DE LITIO

| SE sílice | $k\text{Li}_2\text{SiO}_3$ | $k(\text{des}) \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | $k(\text{des}) \text{Li}_2\text{CO}_3$ | $n \text{Li}_2\text{SiO}_3$ | $n \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | $n \text{Li}_2\text{CO}_3$ |
|-----------|----------------------------|--|--|-----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| 291 | 3,76 | 6,68 | 7,61 | 0,62 | 1,33 | 0,67 |
| 158,5 | 3,58 | 3,95 | 4,25 | 0,62 | 0,98 | 0,63 |
| 96 | 3,16 | 2,17 | 2,97 | 0,63 | 1,17 | 0,63 |
| 0,5 | 2,86 | — | 2,06 | 0,58 | — | 0,64 |

La representación de los valores de $\ln(\Delta\% \text{Li}_2\text{SiO}_3/\Delta t)$ en función de $\ln\% \text{Li}_2\text{SiO}_3$, $\ln(\Delta\% \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5/\Delta t)$ en función de $\ln\% \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y de $\ln(\Delta\% \text{Li}_2\text{CO}_3/\Delta t)$ en función de $\ln\% \text{Li}_2\text{CO}_3$, para las cuatro cinéticas estudiadas (con sílice de superficie específica 0,5, 96, 158,5 y 291 m^2/g), da líneas rectas donde se puede medir constantes de velocidad y órdenes de reacción para las reacciones:

- Formación Li_2SiO_3 .
- Descomposición $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.
- Descomposición Li_2CO_3 .

Los resultados numéricos de k y n para las distintas superficies específicas de la sílice de partida se presentan en la tabla I. Estos datos indican que la constante de velocidad de descomposición del disilicato de litio, y la constante de descomposición del carbonato de litio, disminuyen a medida que disminuye la superficie específica de la sílice de partida, mientras que la constante de velocidad de formación del metasilicato de litio permanece prácticamente constante.

En cuanto al orden de reacción, los valores medios de la formación del metasilicato y descomposición del disilicato y carbonato de litio son: 0,6, 1,2 y 0,64 respectivamente. Estos valores permanecen constantes al variar la superficie específica de la sílice.

En las experiencias de síntesis realizadas a 700°C , se han obtenido rendimientos en metasilicato de litio alrededor del 75% empleando sílice de superficie específica 291 m^2/g . Con el fin de conseguir muestras con mayor cristalinidad, una vez calcinadas las pastillas durante 2 horas a 700°C , se granularon y volvieron a prensar a 200 MPa, sometiéndolas a un nuevo proceso de calcinación a 900°C . En la figura 3 se presenta el aumento del porcentaje de material cristali-

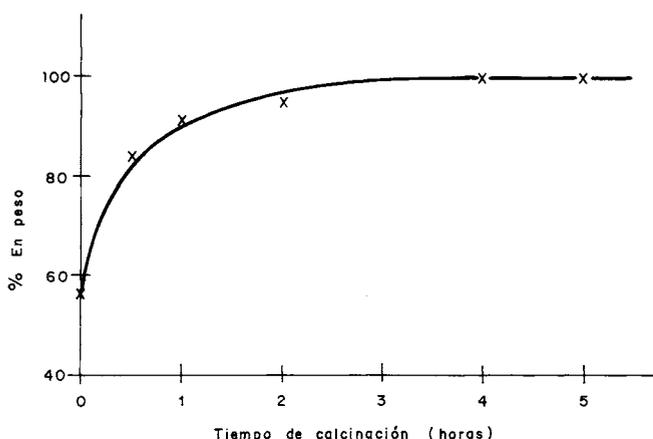


Fig. 3.—Cristalización a 900°C de metasilicato de litio procedente de gel de sílice de superficie específica 291 m^2/g .

no en función del tiempo de calcinación. La forma de la curva indica un proceso exponencial con tendencia asintótica, con una cristalización del 100% de metasilicato de litio hacia las 4 horas de calcinación.

3.3. Cinética de la síntesis por termogravimetría (método Freeman y Carroll)

Se ha realizado el estudio de la descomposición del carbonato de litio en presencia de sílice por el método termogravimétrico de Freeman y Carroll (21). Este método fue también empleado por (22) para estudiar la cinética de reacción entre caolinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y carbonato de litio, reacción muy similar a la aquí estudiada. En la figura 4 se

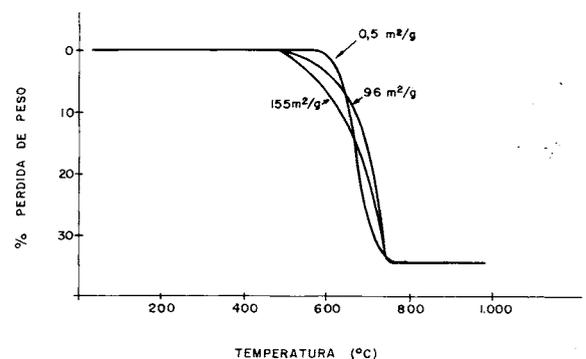


Fig. 4.—Diagramas de termogravimetría de las reacciones entre el carbonato de litio y los distintos geles de sílice.

presentan los diagramas TG de las reacciones entre el Li_2CO_3 y los distintos geles de sílice, y en la figura 5 se presentan los diagramas de Freeman y Carroll, para las cuatro reacciones estudiadas. De las pendientes de estas rectas se puede calcular la energía de activación de la reacción, y sus ordenadas en el origen indican el orden de la misma. Como puede comprobarse en la figura 5, todas las rectas coinciden en una ordenada en el origen próxima a 0,6, coincidente con el valor calculado en la cinética de difracción de rayos X para el orden de reacción de la descomposición del Li_2CO_3 (tabla I).

En la tabla II se presentan los valores de energía de activación, frente a la superficie específica del gel de sílice de partida; los puntos se ajustan a una línea recta. Esta tabla pone de manifiesto la dependencia entre la superficie específica de la sílice y la energía de activación de la reacción, ya que al aumentar la primera disminuye la segunda.

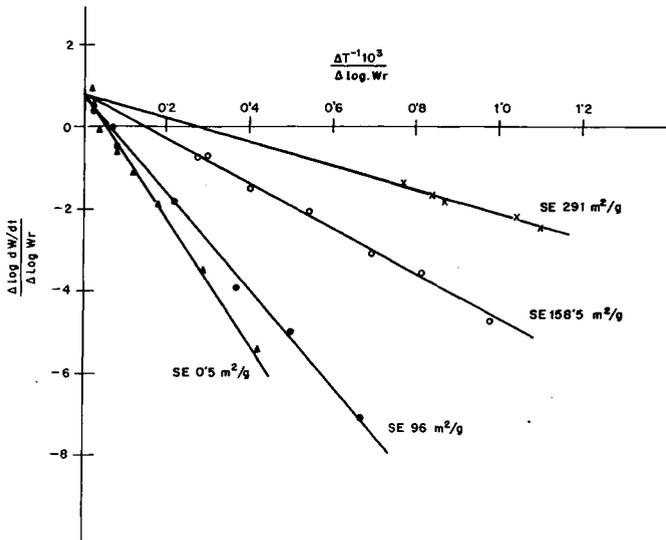


Fig. 5.—Diagramas de Freeman y Carroll de las reacciones entre el carbonato de litio y el gel de sílice de superficie específica 0,5, 96, 158 y 291 m²/g.

TABLA II

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA DE LA SILICE EN LA ENERGIA DE ACTIVACION DE LA REACCION Li₂CO₃-SiO₂ (DETERMINADA POR METODO DE FREEMAN Y CARROLL)

| SE sílice (m ² /g) | Energía activación (kJ/mol) |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 291 | 51,6 |
| 158,5 | 131,2 |
| 96 | 167,8 |
| 0,5 | 237,6 |
| 0,3 (cuarzo) | 223,4 |
| 0,3 (vidrio de sílice) | 272,0 |

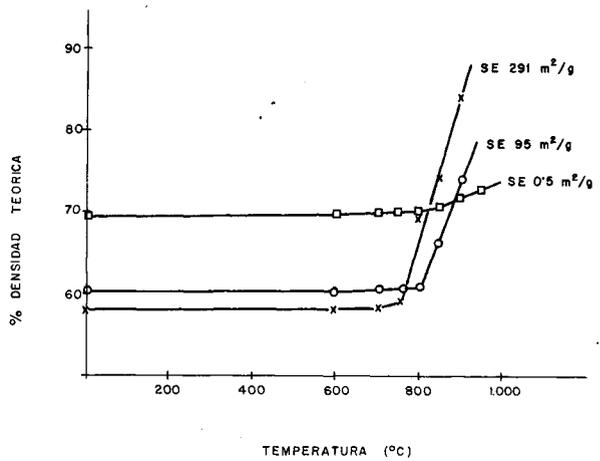


Fig. 6.—Influencia de la superficie específica de la sílice de partida de la sinterización del metasilicato de litio.

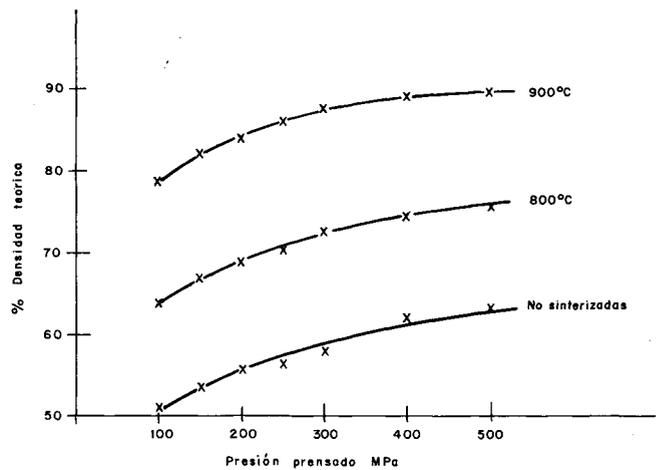


Fig. 7.—Influencia de la presión de prensado en la sinterización del metasilicato de litio procedente de gel de sílice de 291 m²/g.

3.4. Sinterización del metasilicato de litio

Este estudio se ha realizado empleando metasilicato de litio obtenido por reacción a 900°C, durante 5 horas, de mezclas Li₂CO₃ y SiO₂ de superficie específica 291, 96 y 0,5 m²/g. Los distintos polvos se comprimieron a 200 MPa y se sinterizaron a diversas temperaturas durante 2 horas. Se midió en cada una de las pastillas la densidad antes y después de la sinterización. Los resultados experimentales se presentan en la figura 6. Como indica esta figura, la superficie específica del gel de sílice de partida influye en la sinterización. Si el Li₂SiO₃ procede del gel de sílice de 291 m²/g, sinteriza a partir de 750°C; si procede del gel de sílice de 96 m²/g, sinteriza con dificultad por encima de 900°C.

En polvos de Li₂SiO₃ procedentes de gel de sílice de 291 m²/g, se ha estudiado también la influencia de la presión de prensado en la sinterización, obteniendo pastillas desde 100MPa a 500 MPa. En la figura 7 se presentan estos resultados. Como indican las curvas de sinterización a 800 y 900°C, para obtener densidades de sinterización del 80%, se necesitan presiones de prensado de 200 a 300 MPa y temperaturas de sinterización entre 850 y 900°.

4. DISCUSION

Para estudiar la influencia de la sílice en la reacción Li₂CO₃-SiO₂, se realizaron distintos ensayos variando la superficie específica del gel de sílice desde 0,5 a 291 m²/g, empleando además polvo de cuarzo de 0,3 m²/g o polvo de vidrio de sílice de 0,3 m²/g. Todas las reacciones se estudiaron por termogravimetría siguiendo el método de Freeman y Carrol (21). Los valores obtenidos para la energía de activación de las distintas reacciones se presentan en la tabla II. Como se indicó en el apartado 3.3, existe una correlación lineal entre la superficie específica del gel de sílice y la energía de activación calculada. En el caso de la reacción con cuarzo, la energía de activación obtenida es menor que la que podría esperarse en principio, considerando sólo su superficie específica. Es posible que la más pequeña variación de entropía en la reacción Li₂CO₃-cuarzo (cristalino), respecto a la variación en las otras reacciones Li₂CO₃-sílice (amorfa), sea responsable de la menor energía de activación de la reacción.

En las experiencias de síntesis realizadas empleando cuarzo, vidrio de sílice y gel de sílice de superficie específica 0,5 m²/g, se obtenía metasilicato de litio impurificado con

ortosilicato de litio y cuarzo. El estudio por difracción de rayos X, puso de manifiesto que incluso después de 20 horas de calcinación a 700°C, aparecían las reflexiones del cuarzo en los productos de reacción. Es de hacer notar que no se observaron reflexiones de cuarzo en el caso de emplear gel de sílice de superficie específica 96, 137,5 ó 291 m²/g. La cristalización del vidrio de sílice (u otras fases amorfas) para dar lugar a cuarzo en presencia de sales fundidas, es un proceso conocido desde antiguo. Fouque y Levy (23), fueron los primeros en conseguir la cristalización del cuarzo en un fundido de sales de litio, desarrollando la técnica de cristalización que se conoce como «método de sales fundidas», donde pequeños iones (litio, plomo, flúor, boro, etcétera) actúan como agentes coadyuvantes de la cristalización. Este proceso puede ser responsable de la formación de cuarzo en la síntesis donde se emplea sílice de baja superficie específica. En las síntesis donde se emplea sílice de alta superficie específica, al ser mayor la velocidad de formación del silicato de litio, no hay tiempo para que cristalice el cuarzo.

Los valores de las constantes de velocidad calculadas por difracción de rayos X, indican que el aumento de la superficie específica de la sílice de partida incrementa las velocidades de descomposición del carbonato de litio y del disilicato de litio e influye poco en la velocidad de formación del metasilicato de litio.

Las órdenes de reacción calculadas, tanto por difracción de rayos X como por el método de Freeman y Carroll, son números fraccionarios, lo que indica que las reacciones transcurren a través de mecanismos complejos. La dependencia de las velocidades de descomposición del carbonato de litio y del disilicato de litio con la superficie específica de la sílice inicial, así como la disminución de la energía de activación con el aumento de la superficie de la sílice, pueden justificarse considerando el siguiente mecanismo de reacción: la difusión de los pequeños iones litio (procedentes de la descomposición del carbonato de litio) en las partículas de sílice produce la nucleación y crecimiento del disilicato de litio, al ser ésta una reacción rápida, el crecimiento de las partículas de disilicato va a ser pequeño y su tamaño estará controlado fundamentalmente por el de la sílice inicial. Posteriores ataques de los iones litio a las partículas de disilicato causan la nucleación y crecimiento de metasilicato de litio. La poca influencia de la superficie específica de la sílice de partida en la constante de velocidad de formación de metasilicato de litio parece indicar que el disilicato no se transforma directamente en metasilicato por simple difusión de los iones Li⁺ sino que lo hace a través de un estado intermedio más influido por factores estructurales que superficiales.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes obtenidas en este trabajo se presentan a continuación:

1.º Se puede sintetizar metasilicato de litio por reacción en estado sólido entre el carbonato de litio y la sílice. Empleando esta reacción se ha conseguido un material de pureza 100% frente a la difracción de rayos X, por el siguiente procedimiento: prensado de la mezcla Li₂CO₃-SiO₂ a 200 MPa, reacción a 700°C durante 2 horas, granulado, prensado a 200 MPa y calcinación a 900°C durante 4 horas.

2.º El estudio de la reacción de formación del metasilicato de litio pone de manifiesto la importancia del tipo de sílice de partida en la síntesis, según:

- El metasilicato de litio puro sólo se ha obtenido empleando gel de sílice de elevada superficie específica.
- Si se emplea cuarzo, esta fase impurifica siempre al metasilicato.
- Si se emplea sílice amorfa de baja superficie específica, se obtiene el metasilicato impurificado con cuarzo.
- El estudio de la energía de activación por el método Freeman y Carroll muestra valores cuatro veces superiores de energía de activación para las reacciones donde se emplea sílice de baja superficie específica a cuando se emplea sílice de alta superficie.

3.º La reacción de formación del metasilicato de litio transcurre según una cinética consecutiva, siendo el disilicato de litio la fase intermedia. Las constantes de velocidad medidas para la descomposición del carbonato de litio y del disilicato de litio están fuertemente influidas por la superficie específica del gel de sílice. Sin embargo, esta superficie influye poco en la velocidad de formación del metasilicato.

4.º El estudio de la sinterización del metasilicato de litio indica que para conseguir densidades de sinterizado comprendidas entre el 70 y 85% de la densidad teórica (rango de densidad necesaria en los brideres), es preciso partir de polvo de metasilicato procedente de gel de sílice de alta superficie específica, emplear presiones de prensado comprendidas entre 200 a 300 MPa y temperaturas de sinterización entre 800 y 900°C.

BIBLIOGRAFIA

1. LA IGLESIA, A.: Materiales fértiles en fusión termónuclear. Parte I. Síntesis y sinterización del ortosilicato de litio. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*
2. KRACEK, F. C.: The binary systems Li₂O-SiO₂. *J. Phys. Chem.*, 34 (1930), 12, 2641-2650.
3. AUSTIN, A. E.: X-Ray diffraction data for components system Li₂O-SiO₂ and BaO-SiO₂. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 30 (1947), 218-220.
4. HESSE, K. F.: Refinement of the crystal structure of lithium polysilicate. *Acta Cryst.*, 33 (1977), 901-902.
5. VOLLENKLE, H. WITTMAN, A. and NOWOTNY, N.: Die kristallstruktur der verbindung Li₄Si₂O₇. *Monats. Chem.*, 100 (1969), 295-303.
6. WEST, A. R. y GLAESER, F. P.: Phase equilibria and the crystallization of glasses in the system Li₄SiO₄-Mg₂SiO₄-Zn₂SiO₄-SiO₂. *J. Mat. Sci.*, 7 (1972), 895-908.
7. FREIMAN, S. W. y HENCH, L. L.: Effect of crystallization on the mechanical properties of Li₂-SiO₂ glass-ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 55 (1972), 2, 86-90.
8. KORELOVA, A. I., DEGEN, M. G. y ALEKSEEVA, O. S.: Microstructure of two-component lithium silicate glasses at various crystallization stages. Structures of Glass. Vol. 3. Edit Consultants Bureau New York (1964), pág. 61-68.
9. MATUSITA, K., SAKKA, S., MAKI, T. y TASHIRO, M.: Study on crystallization of glass by differential thermal analysis. Effect of added oxide on crystallization of Li₂O-SiO₂ glasses. *J. Mat. Sci.*, 10 (1975), 94-110.

10. RINCÓN, J. M. y GONZÁLEZ PEÑA, J. M.: Separación de fases y cristalización de algunos vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. *Cerámica y Vidrio*, 22 (1983), 267-277.
11. PASCAL, P.: Nouveau traité de chimie minerale. Tomo 2. Edit. Masson et Cie. París, 1966.
12. RINCÓN, J. M.: Estudio de nuevos vidrios y materiales vitrocrystalinos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, con posible utilidad en la industria nuclear. tesis doctoral Universidad Complutense, Madrid (1983).
13. RIGBY, F. and KENNEDY, P.: The production of Hot-Pressed Pellet of Lithium Metasilicate to a given density/grain size specification. Fusion technology Commission of the European Communities, 2 (1984), 953-958.
14. WOLLATH, D., WEDEMEYER, H. y GUNTHER, E.: Improved Methods for fabrication of LiAlO_2 and Li_2SiO_3 Pellets and Spheres as Breeder Materials in fusion Reactors Fusion Technology Commission of the European Communities, 2 (1984), 967-971.
15. HOLLENBERG, G. W.: Fast Neutron Irradiation result on Li_2O , Li_4SiO_4 , Li_2ZrO_3 and LiAlO_2 . *J. Nuclear Materials* 122 and 123 (1984), 896-900.
16. WILSON, C. N. y HOLLENBERG, G. W.: Fabrication of Lithium Ceramics by Hot Pressing. Fifth Annual Progress Report on Special Purpose Material for Magnetically Confined Fusion Reactors DOE/ER 0113/2, September (1983).
17. GRUVER, M.: Differential thermal analysis: Study of ceramic materials. Characteristics of some carbonates. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 33 (1980), 96-103.
18. ROMERO PENA, M. P. y LA IGLESIA, A.: Obtención del metasilicato de litio. I. Puesta a punto de un método experimental de síntesis. Publicaciones División Elementos Combustibles JEN. R. 101/85 (1985)
19. ROMERO PENA, M. P. y LA IGLESIA, A.: Obtención del metasilicato de litio. II. Estudio de la cinética del proceso. Publicaciones División Elementos Combustibles JEN. R. 106/85 (1985).
20. BERMÚDEZ POLONIO, J.: Métodos de difracción de rayos X. Principios y Aplicaciones. Edic. Pirámide, S. A., Madrid (1981).
21. FREEMAN, E. S. y CARROLL, B.: The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetic. The thermogravimetric evaluation of the kinetic of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Phys. Chem.*, 62 (1958), 394-397.
22. GARCÍA VERDUCH, A. y MOYA CORRAL, J. L.: Reaction at low Temperatures between kaolin and Lithium carbonate. Proc. of the international Clay Conference 1972. Ed. Serratos, División Ciencias C.S.I.C. (1973).
23. FOUQUE, F. y LEVY, M.: Synthèse des minéraux et des roches Masson et Cie. París (1882).

PUBLICACIONES DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

| | <i>PRECIO (sin IVA)</i> | |
|--|-------------------------|------------------|
| | <i>Socios</i> | <i>No socios</i> |
| I Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1961) | 1.000 | 1.500 |
| II Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963) | 1.000 | 1.500 |
| III Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1965) | 1.000 | 1.500 |
| IV Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1967) | 1.000 | 1.500 |
| XI Congreso Internacional de Cerámica (Madrid, 22-28 septiembre 1968) | 3.000 | 4.000 |
| Terminología de los defectos del vidrio (Madrid, 1973) | 1.500 | 2.000 |
| Horno eléctrico de arco (I Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Marbella, 28-30 mayo 1973). AGOTADO | — | — |
| El caolín en España (Madrid, 1974). E. Galán Huertos y J. Espinosa de los Monteros | 1.500 | 2.000 |
| Refractarios en colada continua (Madrid, 1974). AGOTADO | — | — |
| Refractarios en la industria petroquímica (III Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Puerto de la Cruz, 2-3 mayo 1976) | 1.000 | 1.500 |
| Refractarios para la industria del cemento (Madrid, 1976). AGOTADO | — | — |
| Refractarios para tratamiento de acero y cucharas de colada, incluyendo sistemas de cierre de cucharas (XX Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aachen, 13-14 octubre 1977). AGOTADO | — | — |
| Refractarios para incineradores industriales y tratamiento de residuos urbanos (XXI Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aachen, 19-20 octubre 1978). AGOTADO | — | — |
| Primeras Jornadas Científicas. El color en la cerámica y el vidrio (Sevilla, 1978) | 1.500 | 2.000 |
| Pastas Cerámicas (Madrid, 1979). E. Gippini. AGOTADO | — | — |
| Segundas Jornadas Científicas. Reactividad de sólidos en cerámica y vidrio (Valencia, 1979) .. | 1.500 | 2.500 |
| Terceras Jornadas Científicas (Barcelona, 1980) | 2.000 | 3.000 |
| Cuartas Jornadas Científicas (Oviedo, 1981) | 2.000 | 3.000 |
| Separación de fases en vidrios. El sistema Na ₂ O.B ₂ O ₃ .SiO ₂ (Madrid, 1982). J. M ^a Rincón y A. Durán | 2.000 | 2.500 |
| I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios (dos volúmenes) (Torremolinos, 7-11 junio 1982) (Madrid, 1983) | 4.500 | 6.000 |
| Quintas Jornadas Científicas (Santiago de Compostela, 1984) | 2.000 | 2.500 |
| Tablas cerámicas (Instituto de Química Técnica, Universidad de Valencia). AGOTADO | — | — |
| Vocabulario para la industria de los materiales refractarios (español-francés-inglés-ruso). UNE 61-000 (Madrid, 1985) | 4.500 | 6.000 |
| Jornadas sobre materiales refractarios y siderurgia (Arganda del Rey, 4-5 mayo 1984) (Madrid, 1985) | 4.500 | 6.000 |
| Diccionario cerámico científico-práctico (español-inglés-alemán-francés). C. Guillem Monzonis y M ^a C. Guillem Villar (Valencia, 1987) | 5.000 | 6.000 |
| Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio (Edit. J. M ^a González Peña, M. A. Delgado Méndez y J. J. García Rodríguez) (Madrid, 1987) | 5.800 | 6.500 |
| Processing of Advanced Ceramics (Edit. J. S. Moya y S. de Aza) (Madrid, 1987) | 6.000 | 7.000 |
| Los materiales cerámicos y vítreos en Extremadura (Edit. J. M ^a Rincón) (Mérida, 1988) .. | 2.000 | 3.000 |

Los pedidos pueden dirigirse a: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
Ctra. de Valencia, km 24,300
ARGANDA DEL REY (Madrid)

Los envíos se realizarán por transporte urgente a PORTES DEBIDOS

SERVICIOS DE DOCUMENTACION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio ofrece a sus socios los siguientes servicios de documentación:

- Fotocopias de artículos
- Traducciones de artículos
- Perfiles bibliográficos
- Revisiones monográficas