

630-3 LOS MINERALIZADORES EN LAS TRANSFORMACIONES DE LA SILICE

(Les minéralisateurs de transformation de la silice)

Y. Letort.

De: "L' INDUSTRIE CERAMIQUE", 66, marzo 1950

Es un hecho sobradamente conocido la existencia de un polimorfismo acusado en la silice (tridimita, cristobalita, cuarzo etc.), cuyas diferentes formas estructurales presentan alguna dificultad en cuanto al paso mutuo de una a otra. Los campos de estabilidad de las tres formas: cuarzo, tridimita y cristobalita, están comprendidos entre las temperaturas siguientes: Cuarzo: estable hasta los 867°C; tridimita: estable entre la temperatura anterior y 1.470°C; cristobalita: estable hasta la fusión de la SiO₂.

En la práctica, si se toma cuarzo (cristal de roca), triturado y lavado con ácido, y se calienta durante largo tiempo, se llega a la fusión entre 1.450 y 1.460°C, sin que en ningún caso haya tenido lugar la formación de tridimita ni cristobalita.

En fecha reciente, Mlle Martinez ha sostenido en la Sorbona una teoría análoga a la anterior debida, como es sabido, a Fenner. Sin embargo, cuando a dicho cristal de roca perfectamente puro se añaden cantidades pequeñísimas de impurezas, los fenómenos cambian profundamente. El cuarzo no se transforma entonces enteramente en silice vítrea sino que una parte del mismo pasa a ser cristobalita. Estas impurezas, de las cuales, como hemos dicho, bastan solamente trazas, pueden ser alúmina, magnesia, circonia, etc. en cantidades inferiores, en ocasiones a 1:10.000. Puede explicarse esta transformación de la silice vítrea por una desvitrificación de vidrio de silice en cristobalita. Las experiencias de laboratorio no pueden, no obstante, ser aplicadas al campo industrial. En lo que respecta a éste, el problema más interesante consiste en obtener, a partir de cuarcitas, gres o sílex, tridimita y cristobalita, y sobre todo, la primera de ellas. Esta transformación puede realizarse gracias a los mineralizadores, entendiéndose con esta denominación aquellos cuerpos susceptibles de provocar o acelerar las transformaciones de estructura cristalina.

Las dos modalidades posibles, desde el punto de vista práctico son: mineralización en fase líquida y mineralización en fase sólida. El -

problema, que ha dado lugar a numerosas discusiones, aún no está suficientemente esclarecido.

La teoría más verosímil, que es al mismo tiempo la más antigua, es la que explica la transformación por intermedio de una fase líquida. - Esta teoría se basa en una ley de mecánica química ya demostrada por Le Chatelier, Según aquélla, se pueden demostrar las transformaciones de la sílice, a partir de sus formas inestables, de la forma siguiente: La introducción de un mineralizador en el sistema provoca la formación de una combinación que, a las temperaturas de cocción a que se opera, da una fase líquida; por ejemplo: cuando se trata de SiO_2 y Na_2O , la temperatura de formación de la fase líquida es de 750°C ; si fuesen cal y sílice, dicha temperatura sería de 1.430°C . En esta masa líquida, el cuarzo se disuelve y redeposita al estado de tridimita o cristobalita. Existe, no obstante, un punto oscuro en esta transformación; el cuarzo no da jamás directamente tridimita. Existe siempre una formación intermedia de cristobalita que, teóricamente, no debería formarse más que a temperaturas por encima de 1.430°C . Parece que puede aplicarse aquí la regla de Ostwald: "un cuerpo que está sufriendo una transformación, pasa por estados intermedios menos estables antes de alcanzar la forma estable". Por eso, cuando se parte del cuarzo nos encontramos con la cristobalita antes de llegar a la tridimita. La cristobalita tiene una estructura atómica relativamente sencilla cuya realización debe ser más fácil que la estructura tridimítica, formada por numerosísimas hojas o láminas.

Por otra parte, para pasar de una forma a otra, es preciso dislocar la malla cristalina, lo cual se hace, en la industria, por mineralización en fase líquida. Prácticamente, existe siempre en la mezcla alúmina que rebaja el punto de fusión del sistema pero que hace disminuir la actividad del mineralizador, cualquiera que sea éste, debido sin duda a que el Al_2O_3 hace disminuir la "mojabilidad" del cuarzo en la fase líquida, haciendo dicho compuesto de aluminio el papel de retardador. La sosa provoca la formación de fase líquida a temperaturas mucho más bajas (750°C), pero su actividad no se manifiesta de un modo total hasta los 1.000° o más.

La mineralización en fase sólida -sin formación de líquido intermedio- está subordinada a la posibilidad de reacciones al estado sólido. - Estas reacciones, estudiadas a fondo por la escuela sueca de Hedval y colaboradores, no han llegado a ser esclarecidas del todo, y hoy por hoy, los resultados logrados parecen contradictorios. Se podría admitir, sin embargo, la posibilidad de un mecanismo de reacción de la sílice en presencia de

un mineralizador (sosa), mediante las reacciones siguientes:

- (1) $\text{CO}_3\text{Na}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- (2) $\text{Na}_2\text{O} + \text{cuarzo} \longrightarrow \text{SiO}_3\text{Na}_2$
- (3) $\text{SiO}_3\text{Na}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{Cristobalita}$
- (4) $\text{SiO}_3\text{Na}_2 + \text{Cristobalita} \longrightarrow \text{Si}_2\text{O}_5\text{Na}_2$
- (5) $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Na}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{Tridimita.}$

Como puede apreciarse, las reacciones son algo rebuscadas y la teoría resulta bastante endeble. Se basa en la fácil disociación por el calor, de los compuestos alcalinos. Se pretende explicar la reacción en fase sólida por una disminución de la estabilidad, por perturbación de la malla, originada en el interior de la misma por introducción de un ión extraño. En realidad, no puede hablarse con propiedad de una verdadera reacción química sino que, un átomo eléctricamente cargado se introduce en el interior de una red dislocando la simetría de la misma y trastornando las uniones atómicas. Hay, en consecuencia, una disminución de la estabilidad de la red. Cuando aumenta la temperatura, las vibraciones atómicas aumentan su amplitud alrededor de su centro de equilibrio, manifestándose la presencia de puntos débiles. El conjunto puede tomar, por ello, una nueva forma cristalina. Las transformaciones de las formas de sílice resultan facilitadas si se trata previamente la materia en cuestión con una corriente de gas sulfuroso, oxígeno, nitrógeno o vapores de SO_3 .

Puede decirse que los investigadores han ensayado "casi todos" los cuerpos susceptibles de ser empleados como mineralizadores. El litio, sodio y potasio son activos. El hierro, combina su efecto con el sodio aumentando la "mojabilidad" de las superficies de los granos. La cal es un buen mineralizador, sobre todo a temperaturas de 1450°C . El ión Mg, a causa de su carga y su pequeñez, es también activo por penetración en la estructura del cuarzo.

El cinc da, en todos los casos, muy malos resultados. En cuanto al boro, que se cita frecuentemente como mineralizador, su eficacia es muy discutible. El fluor y el fósforo no parecen actuar por sí mismos sino por el catión a que van unidos, por ejemplo el sodio. La alúmina retrasa siempre las transformaciones. El cromo es de efectos dudosos y el titanio, lo mismo que el circonio no actúan más que a temperaturas elevadas. El molibdeno y el wolframio no dan resultados aceptables. El níquel y el

cobalto son poco activos.

Los ensayos se han verificado también sobre rocas naturales con las que solamente se han obtenido resultados positivos en aquellas que contienen calcio, sodio y hierro. Excepto las micas lepidolíticas que contienen litio, todas las demás no parecen, en general, dar resultados favorables.

El carbono no actúa por sí mismo pero facilita la presencia de una atmósfera reductora que conduce a la formación de compuestos menos oxidados que son más fusibles. Siempre debe preferirse la atmósfera reductora puesto que rebaja la temperatura de formación de fase líquida.

Un último método para provocar las transformaciones de la sílice es la "inseminación", es decir la siembra con gérmenes cristalinos tridimíticos o cristobalíticos que podrían provocar el desmoronamiento de las mallas de cuarzo haciendo cristalizar, a partir de soluciones sobresaturadas, las formas de sílice requeridas. Los resultados, por el momento, son muy contradictorios.

Desde el punto de vista práctico, el problema de la mineralización no consiste únicamente en obtener tridimita o cristobalita. Es preciso que la masa obtenida posea otras cualidades. Para un ladrillo, por ejemplo, se requiere una resistencia mecánica tanto en frío como en caliente. Un ladrillo con calcio (como mineralizador) presenta una mayor resistencia térmica que el mismo ladrillo con sodio. Actualmente se están llevando a cabo experimentos para tratar de sustituir el calcio como mineralizador por otros compuestos tanto o más activos que aquél.

Redactada ya la nota anterior, hemos visto una referencia a un trabajo de E. Plumet, del cual se hace un resumen en "Ceramic Age, Marzo 1950, pág. 162", sobre ALGUNAS ANOMALIAS EN LAS TRANSFORMACIONES INSTANTANEAS DE LA TRIDIMITA Y CRISTOBALITA. Utilizando el método de análisis dilatométrico, así como el examen mineralógico y la formación sintética de cristales, se ha podido confirmar el papel jugado por los enlaces mecánicos sobre las transformaciones reversibles de la cristobalita. Existe un descenso anormal en la temperatura de inversión, en ciertas cristobalitas debido, al parecer, a la presencia de inclusiones dendríticas y a la relación entre estas inclusiones y la fase vítrea intercrystalina. Parece probada la coexistencia de dos tipos de tridimita, con puntos de transformación 110 y 160°C respectivamente. Esta hipótesis de la existencia de dos tridimitas está en completo desacuerdo con las teorías anteriores.

- INSTITUTO TECNICO DE LA CONSTRUCCION Y DEL CEMENTO -