

## TRABAJO DE REVISION

## La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas

A. IBAÑEZ, F. SANDOVAL

Instituto de Cerámica y Vidrio, Arganda del Rey, Madrid.

**RESUMEN:** La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas.

Se presenta una revisión de las propiedades químicas y físicas del metasilicato de calcio (wollastonita) y de las notables características tecnológicas de las composiciones formuladas con esta materia prima. También se han analizado la producción mundial de wollastonita y las perspectivas de explotación minera en España. Ante los elevados costes de importación de wollastonita natural, se estudia la alternativa de sintetizar wollastonita para composiciones cerámicas a partir de materias primas locales abundantes. Se discuten algunas vías para la síntesis: por reacción en estado sólido, a través de silicatos cálcicos hidratados o por cristalización en una masa de silicato cálcico fundido. Existe una demanda creciente de wollastonita de alta calidad para materiales híbridos y como sustituto de asbestos. En la industria cerámica, la wollastonita es una materia prima idónea para cocción rápida, por las características que imparte a las composiciones: baja contracción por secado y por cocción, alta resistencia mecánica a la flexión, comportamiento dilatométrico regular, baja expansión por humedad y una expansión térmica compatible con la de la anortita, fase que se forma generalmente durante la cocción.

**PALABRAS CLAVE:** Wollastonita, Propiedades, Materias Primas, Síntesis, Silicatos Cálcicos Hidratados, Cocción Rápida.

## 1. INTRODUCCION

El metasilicato cálcico(1) se presenta normalmente con dos modificaciones de baja temperatura ( $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>) y una de alta ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>). La forma de alta temperatura es triclinica (pseudo-ortorrómbica), mientras que las de baja temperatura suelen presentarse como dos modificaciones muy próximas: la forma monoclinica, Wollastonita-2M (que en la literatura aparece con el nombre de parawollastonita) y la forma triclinica, Wollastonita-Tc. Ambas modificaciones son muy similares y se deben a diferencias en el apilamiento, distinguiéndose la forma triclinica por la ligera inclinación del plano óptico axial o por asimetría en el patrón obtenido por difracción de rayos-X para el monocristal.

La nomenclatura de  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> para el polimorfo de alta temperatura y de  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> para los de baja es acorde con la terminología aceptada para las fases mine-

**ABSTRACT:** Wollastonite: properties, synthesis and ceramic uses.

This work reviews the chemical and physical properties of calcium metasilicate (wollastonite) and the noteworthy technological features of compositions formulated with this raw material. The world production of wollastonite and the perspectives of industrial mining in Spain are also reviewed. The actual import costs of natural wollastonite are very high, and the alternative in ceramics is the use of wollastonite synthesized from abundant local raw materials. Some routes have been reported: mainly by solid state reaction or via calcium silicate batch. The demand of higher quality wollastonite is growing for composites and for asbest substitution. In the whiteware industry, wollastonite is a raw material suitable for fast firing, because of the advantages for ceramic bodies: low drying and low firing shrinkage, high bending strength, uniform dilatometric behavior, low moisture expansion and a thermal expansion compatible with that of anorthite, which is often formed during firing.

**KEY WORDS:** Wollastonite, Properties, Raw Materials, Synthesis, Calcium Silicate Hydrate, Fast Firing.

ralógicas de un compuesto. Sin embargo, los investigadores en la química del cemento utilizan una terminología justamente contraria, llamando  $\beta$ -CaO.SiO<sub>2</sub> a los polimorfos de baja temperatura y  $\alpha$ -CaO.SiO<sub>2</sub> al de alta, siendo esta denominación la más extendida, tanto en diagramas de fases (2, 3) como en las fichas ASTM y tablas de datos termodinámicos (4) y en general en todos los trabajos científicos en el ámbito de la cerámica relacionados con wollastonita.

Para resolver esta confusión, la Comisión de Nuevos Minerales y Nomenclatura de la I.M.A. (Industrial Minerals Association) aprobó el uso de la terminología "wollastonita" para las formas de baja temperatura y "pseudowollastonita" para la de alta, siendo ésta la nomenclatura que se empleará en este trabajo.

Básicamente, la estructura de los polimorfos de baja temperatura se basa en cadenas infinitas de tetraedros (tres tetraedros por celda unidad en la dirección del eje Y) que comparten dos vértices, pudiéndose considerar que la unidad de repetición es el grupo (Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) alternando con un tetraedro simple con una cara paralela a la dirección de la cadena.

La wollastonita triclinica puede construirse partiendo de una celda monoclinica hipotetica que se desplaza en incrementos de  $\pm b/4$ . Según Trojer (5) también la wollastonita-2M puede obtenerse desplazando una celda pseudomonoclinica hipotetica a lo largo de (100) con regularidad de  $\pm b/4$ . Si A es la celda unidad triclinica y B su imagen especular respecto de (100), la wollastonita-Tc podría describirse mediante la secuencia "A A A A", mientras la wollastonita-2M sería "A B A B". Se conocen diversas superestructuras en las que varía la secuencia de empaquetamiento; así, algunas wollastonitas naturales parecen corresponder a un fino intercrecimiento complejo de las formas triclinica y monoclinica (6). Se han descrito diversas variaciones politípicas algunas de ellas basadas en la alternancia de formas triclinica y monoclinica. En general, todos los politipos, incluso las formas monoclinicas, presentan una cierta distorsión en los apilamientos, que es responsable de una ligera simetría triclinica.

La wollastonita de alta temperatura, *pseudowollastonita*, presenta una estructura triclinica, pero con planos de pseudosimetría perpendiculares a los tres ejes cristalográficos, por lo que su estructura se describe como pseudohexagonal.

La temperatura de inversión de wollastonita en pseudowollastonita aumenta al incrementarse la velocidad de calentamiento(7). Así, a velocidades de calentamiento de 8,8°C/min, 3,6°C/min y 1,0°C/min, las temperaturas de inversión serían 1232°C, 1225°C y 1198°C, respectivamente. Eitel (8) ha establecido que la wollastonita pura transforma en pseudowollastonita a 1125°C, aunque la presencia de ciertos óxidos modifica dicha temperatura de inversión.

## 2. PARAGENESIS Y YACIMIENTOS

Generalmente, la wollastonita tiene su origen en procesos metamórficos hidrotermales sobre sedimentos de calizas mezcladas con sílice, o en procesos metamórficos metasomáticos, como consecuencia del aporte de sílice desde una roca ígnea, en contacto con la masa calcárea. En este caso, la sílice se difunde en la masa calcárea avanzando preferentemente por planos de fractura preexistentes, reaccionando con la roca de caja y dando origen al depósito de wollastonita y a la liberación de CO<sub>2</sub> (9).

La secuencia inicial de reacciones en los procesos metasomáticos es (10):

talco → tremolita → diópsido → forsterita → wollastonita

Esto explica que la wollastonita natural contenga impurezas de granates, diópsido y calcita, y por ello requiere generalmente un beneficio previo a su utilización. La wollastonita formada puede seguir evolucionando para formar periclasa y monticellita (11).

Este mineral rara vez se presenta en depósitos de gran pureza, por lo que se suele separar de los minerales asociados (calcita, diópsido) mediante flotación (12). Es sabido que el mineral obtenido contiene residuos orgánicos en su superficie, como resultado del proceso de flotación, que deben ser eliminados por tratamiento térmico.

### 2.1. Localización de yacimientos y mercado de wollastonita

Los Estados Unidos de América han sido tradicionalmente los principales productores mundiales de wollastonita, con más del 50% de la producción total estimada. Otros productores son Finlandia, Méjico, India, Turquía, República Popular China y Namibia (13).

Desde los años 50 se ha pasado del dominio de dos productores americanos, NYCO y Vanderbilt, a una producción más dispersa. En particular, China ha hecho crecer su producción, que comenzó en los años 70, hasta niveles similares a los de Estados Unidos. La proporción de la producción americana en el total mundial alcanzó un máximo en 1976, con el 85%, y caerá en 1993 a un 30% aproximadamente.

Sin embargo, el mercado de wollastonita ha crecido de forma explosiva durante este período, y los productores han incrementado su capacidad, incluido Estados Unidos. Hace 10 años, los principales productores, excluida China, sirvieron alrededor de 126043 t. Las estimaciones para Estados Unidos, China, Finlandia, India y Méjico para 1990 son 110000, 70000, 40000, 35000 y 15000 t respectivamente (14). El aumento continúa con una producción mundial total del orden de 385000 t en 1992. Las nuevas capacidades de producción proyectadas por nuevos países productores (China, Grecia) podrían provocar una superproducción antes de finalizar la década de los 90. Según un informe del analista de mercados Roskill (15), este aumento podría conducir a una producción anual total cercana a 500000 t en 1995. Según el informe, los aumentos de producción en la pasada década están ligados a un crecimiento sostenido de la demanda, junto a una progresión de la investigación minera y de las técnicas de enriquecimiento de minerales. Las principales utilidades de la wollastonita presentan buenas perspectivas de crecimiento durante esta década. Se prevé que la demanda mundial podría alcanzar 750000 t por año en el año 2000, con un 65% del consumo destinado a la sustitución del amianto.

A pesar del fuerte incremento en la producción, la elevada demanda de los países industriales, tales como Alemania, hace que sea económicamente viable la fabricación de wollastonita sintética a partir de materias primas locales. En Europa se fabrica wollastonita sintética de forma intermitente: salvo en Finlandia, donde se beneficia wollastonita de un depósito que contiene carbonato cálcico, dolomita y un promedio de wollastonita de 18-20%, en el ámbito europeo, la presencia de este mineral es tan esporádica que está plenamente justificada la síntesis de este compuesto (especialmente en los países del este, donde los altos precios de la wollastonita natural hacen inviable su importación).

### 2.2. La wollastonita en España

También en España, la wollastonita es un mineral muy poco frecuente. Hasta la fecha no se ha realizado ningún inventario de los recursos nacionales de wollastonita, donde se incluyan tanto los indicios conocidos como los yacimientos susceptibles de explotación comercial. Las formaciones que ofrecen posibilidades de contener yacimientos de wollastonita son las forma-

ciones calcáreas impuras (sean éstas calizas arenosas o calizas con intercalaciones detríticas laminares) afectadas de un metamorfismo de contacto de determinada intensidad producido por rocas ígneas, sean éstas plutónicas o incluso volcánicas, (aunque sea éste último caso poco frecuente), o bien por un metamorfismo regional de baja presión (epizonal) con presiones parciales de CO<sub>2</sub> bajas. La superposición de metamorfismos de contacto sobre materiales calcáreos impuros que previamente han sufrido un metamorfismo regional poco intenso, suele ser favorable para la génesis de yacimientos de wollastonita (16). Se tiene constancia documental de algunos yacimientos o indicios de wollastonita en nuestro país cuyas características resumimos a continuación:

Al N.O. de Mérida (Badajoz), en el cerro "Carija" se ha encontrado wollastonita integrada en una masa calcárea (calcita y dolomita) asociada a diópsido, tremolita y cuarzo (16). Los materiales calcáreos pertenecen al Cámbrico Inferior y se ha originado la wollastonita por un proceso de metamorfismo de contacto (400-600°C) aportando la sílice el granito que se difunde por la masa calcárea, preferentemente por los planos de fractura preexistentes; por esta razón, la wollastonita sólo aparece en las zonas de contacto con granodioritas. Ya en el año 1955 se publicó un trabajo (17) sobre las aplicaciones cerámicas de dicho mineral en pastas de porcelana dieléctricas, pero el yacimiento no ha sido explotado debido a su difícil aprovechamiento, por la necesaria separación de los carbonatos (calcita y dolomita) asociados a la wollastonita. Otro pequeño yacimiento es el de Gualba, en Barcelona, y más recientemente han sido localizados afloramientos de wollastonita natural al oeste de la provincia de Salamanca y en Colmenar Viejo (Madrid) y pequeños indicios en el Puerto de Somosierra (Segovia) (18). La Sociedad Minera San Albín ha iniciado trámites para la explotación del yacimiento de Colmenar Viejo, que se encuentra en el monte Alto Eugenio, junto al casco urbano, lo que ha desencadenado una fuerte contestación vecinal ante el presumible impacto ambiental de una explotación minera a cielo abierto que podría afectar a 480 hectáreas de superficie (19).

Durante 1987 y 1988, ENADIMSA (Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras) ha estudiado los alrededores de la población de Aroche en la provincia de Huelva, descubriendo diversos indicios de wollastonita al investigar los mármoles y calizas marmóreas aflorantes en el sector Aroche-Aracena con el fin de determinar su aptitud como rocas ornamentales. Los mármoles que están en contacto directo con los granitos o bien intercalados en los gneises cuarzo-feldespáticos suelen ir acompañados de mineralizaciones de wollastonita paralelas a las direcciones estructurales de tipo arroariado, no alcanzando espesores superiores a los 0,5 m. (20). La evaluación de reservas en la zona de mayor interés (cerro de "El Carmen") permitió definir la existencia de un yacimiento de 5,7 Mt con una ley de wollastonita del 26,68%, lo que representa 1,5 Mt de mineral, que se presenta en su variedad fibrosa, lo que implica su posible empleo como sustitutivo de asbestos y como agente de carga de elevadas prestaciones. Minas de Almagrera SA, proyecta realizar la explotación de una pequeña sección del yacimiento. Los principales problemas están relacionados con la separación de la wollastonita del resto de los minerales de la paragénesis (cuarzo, calcita y diópsido) (21).

### 3. PROPIEDADES

#### 3.1. Físicas y químicas

Algunas de las características generales de la wollastonita (forma triclinica) son las siguientes (22):

Etimología:	W.H. Wollaston; mineralista inglés (1768-1828)
Composición:	48,3% CaO; 51,7% SiO <sub>2</sub> ; (% en peso)
Masa molecular:	116 g/mol
Densidad:	2,8-2,9 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión:	1544° (presión atm.)
Solubilidad en H <sub>2</sub> O:	0,0095 g/cm <sup>3</sup> a 20°C
Índice refracción:	1,616-1,631
Dureza (Mohs)	4-5
Raya:	Blanca
Brillo:	Vítreo, sedoso
Morfología:	Cristales, agregados radiales, hojosos y fibrosos
Exfoliación:	Según (100) y (001)
Plano óptico axial:	Aprox. (010)
Maclado:	Común; eje de maclado [010], plano de composición (100)
Color:	Generalmente blanco; a veces gris o verde pálido; incoloro en sección delgada
Atacabilidad:	Se descompone por ataque con HCl concentrado

TABLA I

PARAMETROS CRISTALINOS DE LA WOLLASTONITA (1)

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	Grupo
Wollastonita-Tc	7,94	7,32	7,07	90°02'	95°22'	136°26'	P1
Wollastonita-2M	15,43	7,32	7,07	90°	95°24'	90°	P2 <sub>1</sub> /a
Pseudowollastonita	6,90	11,78	19,65	90°	90°48'	90°	P1 o Pī

Los parámetros cristalinicos de las wollastonitas de baja y de alta temperatura se muestran en la tabla I.

El espectro IR de la wollastonita muestra dos agrupaciones de bandas distintas, cada una con tres bandas, en la región de altas frecuencias, en torno a 1000 cm<sup>-1</sup> (23). La distinción de polimorfos de wollastonita-Tc y wollastonita-2M en diagramas de difracción de polvo es muy difícil por la similitud de sus difracciones; a veces puede hacerse mediante la línea de 4,05 Å de la wollastonita-Tc, que presenta un espaciado *d* de 4,37 Å en la wollastonita-2M. También se puede distinguir entre ambos polimorfos mediante el ángulo de extinción β:γ, que es 3°-5° en wollastonita-Tc y de 0° en wollastonita-2M.

En la fig. 1 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de una wollastonita natural de gran pureza frente a una wollastonita triclinica sintética obtenida por vía hidrotermal (24). Aunque los espaciados son iguales, destaca la notable diferencia en las intensidades de la wollastonita triclinica sintética (fig. 1b) y la wollastonita natural (fig. 1a), lo que evidencia diferentes direcciones de crecimiento cristalino. Según Kurczyk y Wuhrer (25), la wollastonita sintética crece preferentemente en la dirección (310) mientras la dirección preferente para la wollastonita natural es (102), lo que justifican en razón de las diferentes vías de formación.

Hemos constatado que el tratamiento térmico prolongado de wollastonita natural a 1100°C -temperatura próxima a la de transformación en pseudowollastonita- origina un progresivo reajuste de las intensidades en el difractograma, que evoluciona lentamente hacia el espectro de la wollastonita sintética. Existe un claro paralelismo entre el polimorfismo del metasilicato de calcio (wollastonita) y el metasilicato de magnesio (enstatita). En este caso, las formas de baja temperatura (orto y clino) ofrecen un difractograma muy similar (análogamente a las wollastonitas Tc y 2M), pero sobre todo, existe una secuencia de intensidades muy diferente entre la ortoestatita natural y la sintética, con espectros próximos a los de las wollastonitas natural y sintética, respectivamente (26).

En un estudio microscópico de la wollastonita, Wieluns (27) observó que la wollastonita experimenta un cambio morfológico cuando es calentada a temperaturas superiores a la del punto de inversión a pseudowollastonita, de modo que las partículas alargadas de wollastonita adquieren formas irregulares por la inversión. Además, en la inversión el color blanco cambia a un tono crema o marrón. Este hecho parece deberse a que las impurezas de hierro contenidas en solución sólida en la wollastonita, no son toleradas en la estructura de la pseudowollastonita, por lo que son exudadas y reaccionan con otras fases como un colorante (7).

Para wollastonita natural, los coeficientes de expansión térmica en el rango 25°-650°C son, para direcciones paralelas a las fibras  $6,23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  y en ángulo recto (010)  $7,77 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (28). El coeficiente es constante en la dirección longitudinal, aunque varía para (010). El coeficiente de dilatación medio para la wollastonita de baja temperatura, es de  $6,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  entre 25 y 800°C, y para el polimorfo de alta temperatura, de  $11,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  en el mismo rango de temperaturas, y de  $10,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para el intervalo de 0 a 800°C.

### 3.2. Aspectos sanitarios

La forma acicular de las partículas de wollastonita ha motivado múltiples estudios sobre su influencia en la salud. La wollastonita no se comporta como los asbestos frente a la molienda, de modo que presenta fractura perpendicular al eje y no longitudinal como los asbestos. Las partículas de asbestos de diámetros inferiores a 38  $\mu\text{m}$  son fácilmente arrastradas por el aire, aunque no suelen ser causa de mayores riesgos para la salud, debido a su pequeña proporción; curiosamente, parece ser que el depósito de cemento sobre la superficie de estas fibras disminuye su nocividad, por la formación de una película de compuestos cálcicos biológicamente protectora. Sin embargo, las partículas de diámetros inferiores a 10  $\mu\text{m}$  pueden penetrar en el organismo con la respiración. Para evitar que las fibras se enquisten, deben presentar una longitud inferior al diámetro de las células vivas que las destruyen o las transportan. Se considera que 10  $\mu\text{m}$  es la longitud límite de acción de los macrófagos. Dejando un margen de seguridad adicional, los reglamentos de controles dimensionales consideran que las fibras peligrosas tienen una longitud > 5  $\mu\text{m}$  y un diámetro < 3  $\mu\text{m}$  (29). Así surge un criterio complementario para reducir la nocividad de las fibras inorgánicas.

Otra posibilidad para evitar el riesgo del uso de fibras inorgánicas, es utilizar materiales biodegradables o con actividad biológica, como ocurre con el silicato cálcico (30). Así, estudios realizados con animales de laboratorio

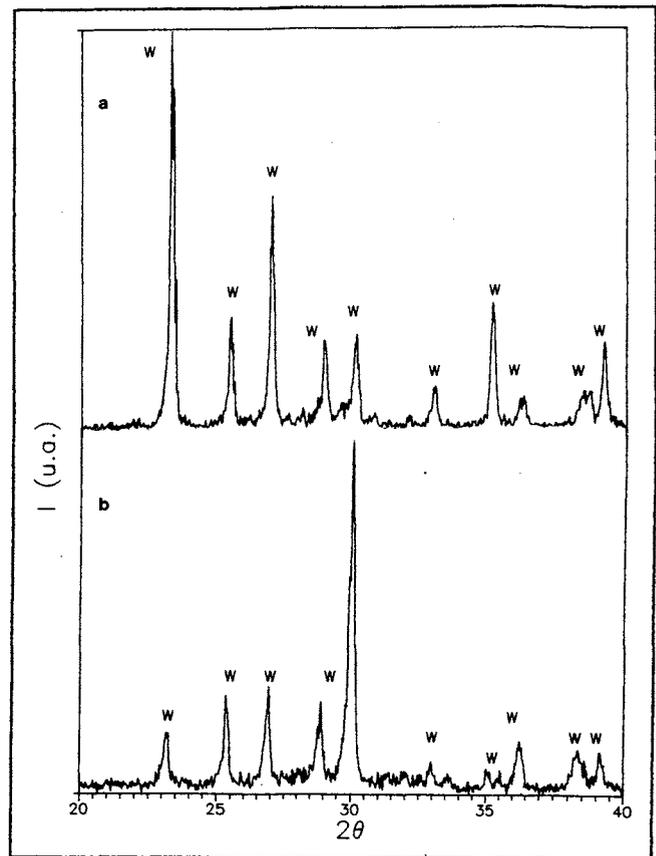


Fig 1. Diagramas de difracción de rayos X de wollastonita natural (a) y wollastonita sintética (b).

demonstraron que dosis muy bajas de asbestos (entre 0.05 y 0.5 mg) producen una incidencia de tumores entre 20 y 80%, al igual que las fibras cerámicas (tamaño medio > 1 $\mu\text{m}$ ), pero las escorias silicocálcicas y la wollastonita no presentan potencialidad carcinógena, probablemente debido a su mejor solubilidad (31). En otros estudios bioquímicos y patomorfológicos (32), la wollastonita ha mostrado unos efectos fibrogénicos muy ligeros.

Para los materiales híbridos que requieren resistencia al choque térmico y capacidad de aislamiento térmico a altas temperaturas, los fabricantes deben incorporar fibras inorgánicas de precio asequible pero menos nocivas que el amianto. Estas fibras no hidratadas pueden ser vítreas (de lana de vidrio o de escorias) o cristalinas (wollastonita). Esto justifica el uso cada vez más extendido de las fibras largas de wollastonita (con relación longitud:anchura entre 15:1 y 20:1) como sustituto de los asbestos, y el creciente empleo como carga en resinas y plásticos.

### 3.3. Aplicaciones

En los principales países consumidores, Roskill(15) estima que los usos más importantes de la wollastonita son:

cerámica	45%
carga en plásticos	21%
metalurgia	17%
sustituto amianto	14%
pinturas	2%

La wollastonita está clasificada como un mineral sin riesgos para la salud (33). El material acicular puede contribuir como reforzante en un material híbrido, por lo que ofrece un gran potencial en la industria de resinas y plásticos; una vez tratada adecuadamente para mejorar la compatibilidad entre la carga y el medio resina/plástico (34), la wollastonita no sólo reduce el volumen de este costoso medio orgánico, sino que contribuye a mejorar las propiedades físicas, químicas y eléctricas del producto acabado; además, supera a otras fibras minerales en el incremento de la resistencia mecánica a la flexión y tracción y en su acción repelente de la humedad. Materiales plásticos híbridos basados en poliésteres, polivinilo, nylon y polipropileno emplean wollastonita en su composición.

La wollastonita acicular no es un perfecto sustituto de asbestos, ya que sus cristales no ofrecen ni la longitud ni la flexibilidad de las fibras de asbesto, aunque los cristales aciculares son lo suficientemente adecuados para construir barreras térmicas, con unas excelentes propiedades de resistencia al calor (35).

Además, la wollastonita es uno de los principales candidatos para sustituir a otras fibras más costosas en materiales híbridos de matriz cerámica. La selección de una fibra que actúe como reforzante en estos materiales debe tener en cuenta el acuerdo en la expansión térmica, las reacciones interfaciales de los componentes y también su disponibilidad y precio. La wollastonita puede jugar un importante papel en este área (36).

Por su parte, el material pulverulento puede ser utilizado como carga inerte de alto brillo o como aditivo fundente en aplicaciones metalúrgicas, sobre todo en el proceso de colada continua del acero (36). Sin embargo, su principal aplicación se centra en el campo de la cerámica, por las interesantes propiedades que confiere a las mezclas y al producto acabado (14): promueve uniformidad dimensional, baja contracción, buena resistencia mecánica, baja expansión por humedad y facilita la cocción rápida minimizando la producción de gases.

## 4. SINTESIS DE WOLLASTONITA

### 4.1. Reacción en estado sólido

#### 4.1.1. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA REACTIVIDAD

La reacción en estado sólido es la vía más simple para la preparación de wollastonita, aunque el uso de materias primas policristalinas conlleva un elevado número de variables cuya influencia en el proceso es difícil de cuantificar. Las variables más importantes son distribución de tamaños de grano, densidad de empaquetamiento, porosidad, área de contacto entre reactivos, y sobre todo, el proceso está influenciado por el tamaño de partícula de las materias primas (37). En este sentido, Kurczyk(25) considera que la reacción en estado sólido no es adecuada, en principio, para la producción de wollastonita a escala industrial. Para obtener un rendimiento económico adecuado, sería necesario moler las materias primas y especialmente el cuarzo, hasta obtener superficies específicas superiores a  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET) aproximadamente. Esto requiere un elevado consumo energético, que elevaría los costes de producción a un nivel inaceptable.

El incremento en la reactividad con la disminución de tamaño de partícula es obvio; además, con partículas más

pequeñas el área de contacto es mayor y las capas de producto formadas son más delgadas, con lo que las reacciones en superficie adquieren una mayor importancia con relación a los procesos de difusión, mucho más lentos. Sin embargo, otros importantes factores a considerar son un incremento en el contenido energético así como la posibilidad de una correlación entre la estructura de los reactivos y la de los productos: reactivos altamente imperfectos originan fases de producto igualmente imperfectas a través de las cuales la difusión es más fácil (38).

Para hacer económicamente viable la síntesis del polimorfo de baja temperatura - wollastonita-, habría que utilizar cooperativamente todos los factores favorables, lo que conduce a fuentes de sílice de elevada superficie específica - como gel de sílice (39) - y escasa o nula cristalinidad - como ópalo o tierra de diatomeas - a temperaturas próximas al punto de transformación en pseudowollastonita.

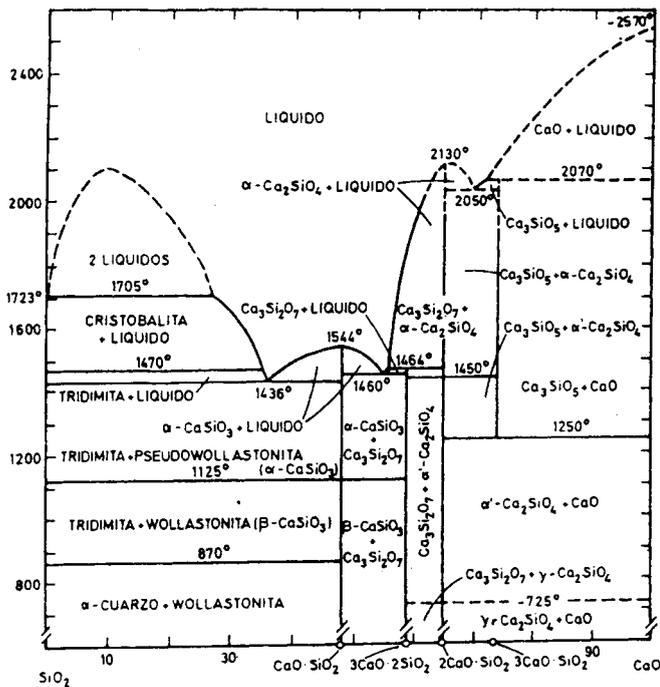
Otra posibilidad sería desarrollar la reacción a una temperatura que permita la aparición de una fase fundida en equilibrio con las fases sólidas. El proceso es similar al de la preparación del clinker de cemento portland. Para ello se prepara una mezcla homogénea de caliza y cuarzo molido (con relación molar  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ ) y se somete a una temperatura cercana al punto de fusión de la wollastonita, apareciendo una fase líquida debido a las impurezas de las materias primas y a la adición de un agente fundente. Por enfriamiento cristaliza pseudowollastonita, que puede transformar parcialmente en wollastonita en presencia de determinados mineralizadores, como el catión  $\text{Li}^+$  (40). Este procedimiento exige un riguroso control de la temperatura, ya que los gradientes térmicos llevan a la coexistencia en el horno de materias primas que aún no han reaccionado con materiales completamente fundidos que forman vidrio al salir de la zona de sinterización, lo que lleva a frecuentes paradas en la operación.

#### 4.1.2. SINTESIS

A temperaturas suficientemente altas, que permitan la existencia de una cantidad considerable de fase líquida y por consiguiente aseguren una rápida difusión superficial, el proceso sigue una ley de velocidad parabólica, como si toda la superficie de un reactivo estuviera uniformemente recubierta por el segundo. Como el proceso tiene lugar a temperaturas próximas al punto de fusión de la wollastonita, el producto que se obtiene es el polimorfo de alta temperatura, pseudowollastonita. Su transformación en la forma de baja temperatura es muy difícil, incluso si se mantiene durante períodos prolongados a temperaturas altas, pero inferiores a la de transformación. La presencia del catión  $\text{Li}^+$  parece estabilizar la forma de baja temperatura, y promueve la transformación (41, 25).

En la fig. 2 se muestra el diagrama binario  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  donde se aprecian las fases presentes a diferentes temperaturas para el caso de óxidos puros. La energía de activación para la reacción entre  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$  en relación equimolar, se encuentra en el rango 25,5 a 29,0 kcal/mol, y el mecanismo determinante de la velocidad implica la difusión en estado sólido de calcio, silicio y probablemente oxígeno a través de una capa de producto de wollastonita (41).

Hablamos de "Síntesis a bajas temperaturas" para referirnos a la reacción en estado sólido, en ausencia de

Fig 2. Diagrama binario CaO-SiO<sub>2</sub>

fases fundidas. A bajas temperaturas, aumenta la influencia de parámetros como áreas de contacto, tamaño de grano y su distribución, etc. La deducción de la ley de velocidad en este caso es especialmente compleja, y los cálculos sólo describen aproximadamente la realidad.

Según Jander *et al.* (42) la reacción entre CaO y SiO<sub>2</sub> (cuarzo finamente molido) comienza con el desarrollo de una capa de reacción amorfa monomolecular entre los puntos de contacto de CaO y SiO<sub>2</sub>. Esta capa se extiende a otras unidades de red por difusión, y finalmente, aparecen diversos silicatos cálcicos, dependiendo de la mezcla inicial. La primera fase identificada, en un amplio rango de composiciones, es el β-ortosilicato cálcico (36). Aunque este polimorfo β no es la fase termodinámicamente estable en condiciones normales, y transforma espontáneamente en la fase γ, estable a baja temperatura, es habitualmente la primera fase observada (44). La energía libre (G) del β-silicato dicálcico a 1100°C es menor (-594343 kcal/mol) que la de la wollastonita a la misma temperatura (-416068 kcal/mol), lo que puede favorecer la aparición previa del ortosilicato cálcico. Esta fase evoluciona hacia la formación de wollastonita en composiciones con relación molar CaO:SiO<sub>2</sub> = 1:1, de acuerdo con el diagrama binario de la figura 2. Además, las energías de activación obtenidas para la reacción entre CaO y SiO<sub>2</sub>, en compactos con interfase plana, son 55 kcal/mol para el β-ortosilicato cálcico frente a 202 kcal/mol para la wollastonita. Aunque se trata de una geometría simplificada, los resultados muestran que el β-ortosilicato cálcico está favorecido cinéticamente.

## 4.2. Método hidrotermal

### 4.2.1. SILICATOS CALCICOS HIDRATADOS

El interés por los silicatos cálcicos hidratados se ha ido acrecentando por su fuerte repercusión en los procesos de fraguado del cemento. El estudio de estas fases

hidratadas es muy complejo y los mecanismos de formación y estabilidad termodinámica son todavía poco conocidos. Lo mismo ocurre con la conducta térmica de las fases hidratadas. La importancia de las reacciones de deshidratación de los silicatos cálcicos hidratados es que en un gran número de casos dan lugar a la formación de wollastonita a temperaturas relativamente bajas, y con hábitos cristalinos mejor formados que mediante procesos de síntesis en estado sólido.

Los silicatos cálcicos hidratados son atacados por el CO<sub>2</sub>, especialmente cuando están húmedos. Los compuestos que se forman a temperatura ambiente son particularmente atacables por el CO<sub>2</sub>, debido a que son pobremente cristalinos. Por ello se deben tomar precauciones durante su preparación y manipulación. Una contaminación sería esta señalada por la presencia de líneas de calcita o de vaterita en los espectros de rayos X. Si la contaminación es ligera, puede producir la formación de fases cuaternarias conteniendo iones carbonato. Como ejemplo de estos, tenemos la scawtita (Ca<sub>7</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (45).

Se conoce un elevado número de silicatos cálcicos hidratados, tanto cristalinos como compuestos mal cristalizados, que presentan frecuentemente una composición algo indefinida. La variedad contrasta con el número más reducido que aparece en sistemas análogos, basados en cationes de menor tamaño, como Mg<sup>2+</sup> o Fe<sup>2+</sup>. La razón de la mayor complejidad del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O es probable que radique en el mayor radio iónico del calcio y en su carácter más electropositivo, que permiten un conjunto de diferentes tipos de coordinación con oxígeno. En contraste, los iones Mg<sup>2+</sup> o Fe<sup>2+</sup> suelen estar siempre coordinados octaédricamente. Por ello, los silicatos cálcicos hidratados no tienen prácticamente compuestos de Mg<sup>2+</sup> o Fe<sup>2+</sup> análogos en fórmula o estructura.

No se ha desarrollado una nomenclatura química sistemática para los silicatos cálcicos hidratados, por lo que se suele emplear el nombre de los minerales más relacionados, siempre que es posible.

Entre los silicatos cálcicos hidratados relacionados estructuralmente con la wollastonita, destaca la xonotlita, de probable constitución iónica: Ca<sub>6</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>)(OH)<sub>2</sub>, aunque en la química del cemento su notación es C<sub>6</sub>S<sub>6</sub>H. La xonotlita se forma reproduciblemente cuando cualquier material de partida, de suficiente reactividad, con relación Ca/Si de 1:1, se trata hidrotermalmente a la presión del vapor saturado entre 150°C y la temperatura crítica del agua (374°C). Como productos intermedios en la formación de xonotlita a partir de mezclas cal-sílice, aparecen C-S-H (II), C-S-H (I) y tobermorita. El interés de la xonotlita para nuestro trabajo es que deshidrata topotácticamente a unos 700°C, produciéndose wollastonita. El mismo proceso puede efectuarse hidrotermalmente a 400°C, a presiones superiores a las del vapor saturado.

La gyrolita (aprox. 2CaO·3SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) es otra interesante fase. Parece formarse lentamente en tratamiento hidrotermal bajo presión de vapor de agua saturado, a partir de geles o mezclas de cal y sílice a 120°C, y con mayor rapidez a una temperatura de 150°C y superior. Se prepara a partir de suspensiones de cal y sílice amorfa, aunque también ha sido sintetizada en pastas a partir de cal y cuarzo. La gyrolita produce pseudowollastonita por calentamiento a unos 800°C, a diferencia de las fases anteriormente descritas, que deshidratan a wollastonita. La formación de pseudowollastonita en lugar de wollas-

tonita, que es la fase anhidra estable a bajas temperaturas, parece estar motivada por la relación estructural entre la gyrolita y la pseudowollastonita.

El grupo de las tobermoritas incluye un amplio conjunto de fases que difieren mucho tanto en composición como en grado de cristalinidad. Todas ellas se caracterizan por una relativa semejanza estructural con la tobermorita natural, mineral descubierto en 1880 en la isla de Mull, al norte del pico Tobermory, llenando las pequeñas drusas en el acantilado (43).

El hidróxido de calcio reacciona con cuarzo, produciendo tobermorita entre 120 y 200°C. También se han obtenido cristales tipo tobermorita por reacción hidrotermal de hidróxido de calcio con escorias, o por tratamiento hidrotermal del cemento (45). La tobermorita de 11,3 Å es la fase normal. Ha sido sintetizada en condiciones hidrotermales, bajo presión de vapor de agua saturado a temperaturas entre 110 y 275°C. La reacción parece transcurrir a través de la formación de C-S-H (II) o C-S-H (I) como fases intermedias. Puede obtenerse por tratamiento de mezclas cal-cuarzo en suspensiones o pastas a 170-180°C, pero entonces es una fase metaestable que tiende a transformarse en xonotlita. La tobermorita de 11,3 Å se vuelve inestable frente a la xonotlita, bajo presión de vapor saturado, a unos 150°C.

La tobermorita de 14 Å presenta una estructura muy similar a la de 11,3 Å, aunque con una capa extra de moléculas de agua colocada entre dos capas adyacentes, lo que explica el espaciado mayor. Por tratamiento térmico de la tobermorita de 11,3 Å, se forma tobermorita de 9,3 Å a 300°C, y a unos 800°C, se forma wollastonita topotácticamente.

Las tobermoritas mal cristalizadas se representan como "C-S-H", abreviatura de silicato cálcico hidratado. Dependiendo del grado de cristalinidad, se subdividen en semicristalinas, que se denotan por C-S-H (I) y C-S-H (II), y casi amorfas, llamadas gel de tobermorita o C-S-H. La síntesis a temperatura ambiente o a temperaturas de reflujo, tiende a producir muestras de baja cristalinidad, denominados geles de tobermorita. Productos análogos se obtienen por hidratación de pastas de C<sub>3</sub>S y B-C<sub>2</sub>S, por precipitación de una solución de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> con solución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> y por hidratación del cemento portland (43).

#### 4.2.2. SINTESIS DE SILICATOS CALCICOS HIDRATADOS

Snell ha presentado una revisión de los procesos de síntesis y propiedades de los silicatos cálcicos hidratados (46).

Los estudios de equilibrio de fases en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O tienen su principal aplicación a muy altas temperaturas; por debajo de 200°C la aproximación al equilibrio es lenta y complicada. Las relaciones de equilibrio, incluso en los casos en que pueden determinarse, sólo proporcionan una pequeña cantidad de información útil (45).

La sílice presenta una gran resistencia al ataque por el agua y soluciones acuosas, con la excepción de soluciones de ácido fluorhídrico y fluoruros, ácido fosfórico concentrado y soluciones alcalinas concentradas. El grupo hidróxido provoca la destrucción de la red (47). Los polvos de sílice se disuelven a pH elevados para formar series de aniones silicato y polisilicato. En la tabla II se recogen las fases microcristalinas y cristalinas precipitadas a partir de sistemas de silicatos cálcicos hidratados.

TABLA II

#### PRECIPITACION DE SILICATOS CALCICOS HIDRATADOS

C/S	0,75 a 1	1	1 a 2	2	3
20-100°C	C-S-H (I) Tobermorita 1,4 nm C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	CaSiO <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O Tobermorita 1,4 nm C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>9</sub>			
100-150°C	Tobermorita 1,1 nm C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Tobermorita 1,1 nm C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C-S-H (II)		
150-200°C	C <sub>4</sub> S <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Xonotlita C <sub>6</sub> S <sub>6</sub> H <sub>n</sub>	Afwillita C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Hillebrandita 3 C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> H γC <sub>2</sub> S.hidrat	C <sub>3</sub> S.3H

Abreviaturas: C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, H = H<sub>2</sub>O

Las concentraciones de CaO y SiO<sub>2</sub> en la solución influyen sobre la fase que se forma. Así, diferentes materiales de partida, con una relación CaO/SiO<sub>2</sub> idéntica, producen generalmente fases distintas. Así, parece ser que la gyrolita sólo puede formarse a partir de ciertos materiales, entre ellos sílice activa, a fin de que se produzca una relación CaO/SiO<sub>2</sub> suficientemente baja en la solución.

También influye sobre la relación CaO/SiO<sub>2</sub> en solución la temperatura del tratamiento hidrotermal. La precipitación entre 20 y 100°C da tobermoritas amorfas y microcristalinas. La preparación entre 100 y 200°C da tobermoritas, gyrolita, xonotlita e hillebrandita (con estructuras relacionadas con la wollastonita), afwillita y otros silicatos cálcicos hidratados. En general, su cristalinidad mejora con el aumento de temperatura.

Hay que recordar que mientras la solubilidad de la sílice aumenta con la temperatura, la del hidróxido de calcio, reactivo clave en la síntesis de los silicatos cálcicos hidratados, presenta una solubilidad que decrece al aumentar la temperatura (45).

#### 4.2.3. DESCOMPOSICION TERMICA DE SILICATOS CALCICOS HIDRATADOS

La mayoría de los silicatos cálcicos hidratados se descomponen topotácticamente, esto es, de forma que un monocristal del material de partida se convierte en algo que se aproxima a un monocristal del producto. Los procesos de esta clase ocurren porque las estructuras cristalinas de ambos están relacionadas de tal modo que no se produce una destrucción completa y una recristalización. En la tabla III se esquematiza el comportamiento térmico de algunos de los silicatos cálcicos hidratados más representativos.

En las deshidrataciones de silicatos cálcicos hidratados, que ocurren a 650°C o a mayor temperatura, la tendencia dominante parece ser que se preserven las partes Ca-O de la estructura. Este hecho se presenta particularmente claro en la deshidratación de la xonotlita. Las estructuras de los dos compuestos, xonotlita y wollastonita, que se forma en la deshidratación, pueden considerarse constituidas por láminas de octaedros distorsionados, similares a los existentes en el Ca(OH)<sub>2</sub>; la relación, observada entre las orientaciones del material de partida y del producto, indica que estas láminas sufren sólo cambios menores en la transformación.

TABLA III  
CONDUCTA TÉRMICA DE SILICATOS CALCICOS  
HIDRATADOS(43)

Compuesto	Efecto ppal ATD <sup>a</sup>	Fase cristalina formada	Reacc. topotáctica
Xonotlita	790-840(-)	Wollastonita	Sí
Tobermorita 14Å	128(-)	Tobermorita 11Å	Sí
Tobermorita 11Å	250-260(-)	Tobermorita 9Å	Sí
Tobermorita 9Å	800-850(+)	Wollastonita	Sí
C-S-H (I)	830-900(+) <sup>b</sup>	Wollastonita	?
C-S-H (II)	Variable	β-C <sub>2</sub> S	?
Gel tobermorita	120 (-)	β-C <sub>2</sub> S	?
Gyrolita	600-800 <sup>c</sup> 400(-)	Pseudowol.	Sí
Afwillita	850(+)	γ-C <sub>2</sub> S	Sí

a El signo (+) indica exotérmico, y (-) endotérmico

b Efecto muy intenso

c Poco reproducible

La conducta térmica de los silicatos cálcicos hidratados se puede seguir por análisis térmico. La tobermorita natural de 14 Å presenta una ancha banda de pérdida de peso entre 55° y 450°C, debido a la contracción para formar la tobermorita de 9,6 Å. Entre 450° y 650°C, las cadenas se condensan para dar lugar a la formación de un silicato más complejo. La descomposición en wollastonita se presenta entre 850 y 900°C. La tobermorita normal, de 11,3 Å, obtenida hidrotermalmente, deshidrata a la de 9,6 Å a 275°C, y también presenta la transición a wollastonita.

En el caso de C-S-H(I), la transformación a wollastonita aparece como un efecto exotérmico entre 800° y 850°C. Las etapas de deshidroxilación de las tobermoritas naturales no se aprecian, salvo una pérdida de agua adsorbida a unos 150°C. Las muestras de gel C-S-H presentan un efecto endotérmico ancho a unos 560°C, como consecuencia de la deshidroxilación del Ca(OH)<sub>2</sub>. Este endotérmico no aparece cuando las muestras están mejor cristalizadas, lo que se interpreta como aparición de C-S-H(I) (48).

### 4.3. Otros métodos de síntesis

#### 4.3.1. PROCEDIMIENTO VITROCERAMICO

Se basa en la fusión y cristalización controlada de una mezcla de productos calcáreos y silíceos. En 1967 se comenzó el desarrollo de este método por parte del grupo Lafarge (49), lo que llevó a la obtención de un silicato monocálcico de síntesis con una fase vítrea mayoritaria (del 50 al 65%) y una fase cristalina constituida por wollastonita. El procedimiento de síntesis comienza con la fusión de la mezcla homogénea de materias primas (cuarzo y carbonato cálcico) a temperaturas elevadas (>1500°C); después el fundido es enfriado bruscamente y sometido a una molienda grosera. El tratamiento térmico posterior conduce a una cristalización controlada; así, desde 750°C se observa la desvitrificación de la fase vítrea en wollastonita, que confiere al producto una gran reactividad acompañada de una contracción limitada (50). El producto final se lleva a la granulometría deseada, en general hasta un rechazo del 25% en tamiz de 100 μm, con la mayoría de las partículas comprendidas entre 10 y 200 μm.

La utilización de este producto en pastas cerámicas sólo requiere materias primas que aporten la alúmina necesaria para la formación de anortita en el producto acabado. Se han ensayado mezclas con arcillas, que han evidenciado la gran reactividad del producto vitrocerámico y su adecuación a procesos de monococción rápida, en mezclas óptimas en torno al 30% de silicato monocálcico y 70% de arcilla (50,51), con el único inconveniente de la contracción por cocción, superior al 3%, y sobre todo la limitación impuesta por el elevado coste de la materia prima.

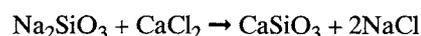
#### 4.3.2. METODO SOL-GEL

Este método se viene aplicando en la preparación de vidrios de gran pureza química y a bajas temperaturas de densificación. La desvitrificación de algunos vidrios del sistema CaO-SiO<sub>2</sub> da lugar a la formación de wollastonita. En el caso de geles con una composición molar de 20% de CaO y 80% de SiO<sub>2</sub> la cristalización de wollastonita se produce a unos 900°C, apareciendo un pico exotérmico en el diagrama de ATD a esa temperatura (52). Villegas *et al.* (53) han preparado los soles en el citado sistema, añadiendo ortosilicato de tetraetilo (TEOS) sobre una disolución acuosa de nitrato de calcio en presencia de ácido acético y de 2-propanol. Los soles gelifican después de tres días a la temperatura de 60°C y se someten una vez secos, a tratamiento térmico, que da lugar a la cristalización de wollastonita a partir de 900°C. Esta es la única fase cristalina detectada en las muestras de composición molar 20% de CaO y 80% de SiO<sub>2</sub> tratadas a 950°C.

No se conocen aplicaciones de estos materiales como aportadores de wollastonita en composiciones cerámicas, pero es de esperar un comportamiento parecido al del producto obtenido por vía vitrocerámica. Aunque el método sol-gel es claramente ventajoso en lo relativo a las temperaturas requeridas, presenta inconvenientes como la carestía de las materias primas necesarias y el gran contenido de agua residual del gel, que es eliminada en progresivas etapas: tras un lento secado inicial, se produce a unos 200°C la pérdida del agua molecularmente adsorbida, y a unos 500°C tiene lugar la eliminación del agua enlazada químicamente, en forma de grupos silanoles (52).

#### 4.3.3. SINTESIS EN SALES FUNDIDAS

Se han realizado estudios de síntesis de wollastonita mediante reacciones de intercambio en sales fundidas. En este sentido, Trubnikov *et al.* (54) han investigado el comportamiento de diferentes composiciones, que aportan CaO y SiO<sub>2</sub>, en un medio de NaCl fundido, a 850°C durante 3 h, con una relación en masa reactivo : fundido igual a 1:1, 1:3 y 1:5. La mezcla equimolecular Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub> se mostró como no reactiva en estas condiciones, pero pudo obtenerse metasilicato cálcico a través de la reacción:



Al lavar los productos de la reacción con agua hasta eliminar los cloruros, se obtienen cristales de wollastonita con tamaños típicos de 2-10 μm, formando agregados fibrosos.

En mezclas que incorporan CaSO<sub>4</sub> o Ca(OH)<sub>2</sub> como aportadores de CaO, no se formó wollastonita en las condiciones citadas, aunque se detectó la formación de pseu-

dowollastonita a la temperatura de 1200°C. Sin embargo, las temperaturas superiores a 850°C provocan fuertes dificultades a causa de la volatilización del NaCl utilizado como medio para la reacción de intercambio.

## 5. CARACTERÍSTICAS DE LAS FORMULACIONES CERAMICAS BASADAS EN WOLLASTONITA

### 5.1. Rasgos característicos de las composiciones

En los sistemas cerámicos las reacciones son lentas y no se suelen alcanzar las condiciones de equilibrio, especialmente si se emplean ciclos térmicos rápidos. Por ello, la composición de fases y las características del producto acabado no dependen tanto de la composición química de la mezcla inicial como de la naturaleza de los materiales de partida. En este sentido, la wollastonita no sólo se comporta como una frita que aporta a la composición óxido de calcio y sílice en relación molar 1:1, sino que además proporciona características bien conocidas a las composiciones:

Presentan contracciones en el secado pequeñas o nulas, baja contracción por cocción y comportamiento dilatométrico regular, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. Este comportamiento regular reduce la deformación y en general, elimina o aminora defectos dimensionales como agrietado, descuadras y defectos del esmalte. Mejora la resistencia al choque térmico de la pieza.

La forma acicular de la wollastonita contribuye a una mejor resistencia en crudo de la pieza, permitiendo la mecanización de las fases de producción. Además, proporciona resistencia al impacto y estabilidad dimensional del producto cocido. Contribuye a un mejor comportamiento acústico de los productos y permite un mayor velocidad de secado, ya que la naturaleza alargada de los cristales permite canalizar el paso rápido de la humedad, y reduce así la expansión por humedad (35).

La compatibilidad de su coeficiente de expansión térmica con el de la anortita ( $5,5-6,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  entre 20 y 800°C), producto que aparece generalmente en la cocción, reduce las posibles microtensiones de la pieza (55). La agrupación wollastonita-anortita ha sido reconocida como asociación estable en rocas de cal-sílice (1). Curiosamente, se ha constatado recientemente que el coeficiente de expansión térmica de  $\text{CaSiO}_3$  es casi el mismo que el del óxido superconductor  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ , por lo que la wollastonita es uno de los materiales más prometedores como sustrato de películas superconductoras de  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$  (56).

Aporta  $\text{CaO}$  a las formulaciones de esmalte, mejorando su resistencia mecánica y su aspecto superficial. En las cantidades adecuadas, produce mateado en esmaltes de baja temperatura de cocción. El mineral tiene una baja temperatura de sinterización (entre 991° y 1196°C) y actúa como fundente con alúmina y sílice, lo que aumenta el interés de su aplicación en procesos de cocción rápida (35).

### 5.2. Mezclas basadas en wollastonita

Se han descrito diversos sistemas químicos de interés cerámico basados en wollastonita. Verduch (57) ha publi-

cado una revisión que incluye la descripción de composiciones arcilla-wollastonita; caolín-wollastonita; talco-wollastonita; alúmina-wollastonita y arcilla-barita-wollastonita.

En el caso de mezclas arcilla-wollastonita y caolín-wollastonita, se aprecia una refractariedad mínima en el rango de composiciones de 40-50% de arcilla plástica o caolín y de 60-50% de wollastonita. En composiciones que contienen más de un 70% de arcilla se obtienen porosidades moderadas (medidas como capacidad de absorción de agua) a temperaturas relativamente bajas. En mezclas de caolín-wollastonita se observa un comportamiento análogo. La resistencia mecánica de los productos cocidos es buena, y la expansión por humedad, baja.

En la fig. 3 se muestra un diagrama pseudobinario de fases de wollastonita-metacaolín. En las composiciones que contienen entre el 5% y el 70% de metacaolín, se forma líquido por encima de 1170°C. Una composición que contenga alrededor del 35% de metacaolín, fundirá por encima de 1260°C, mientras que mezclas con más o menos caolín, serán más refractarias. Por encima de 1100°C se forma anortita; por debajo de esta temperatura parece estar presente una fase de espinela sílice-alúmina.

En el caso de mezclas talco-wollastonita, los márgenes de cocción son tan pequeños que hacen muy difícil la cocción de las mezclas. La adición de un 50% de arcilla a

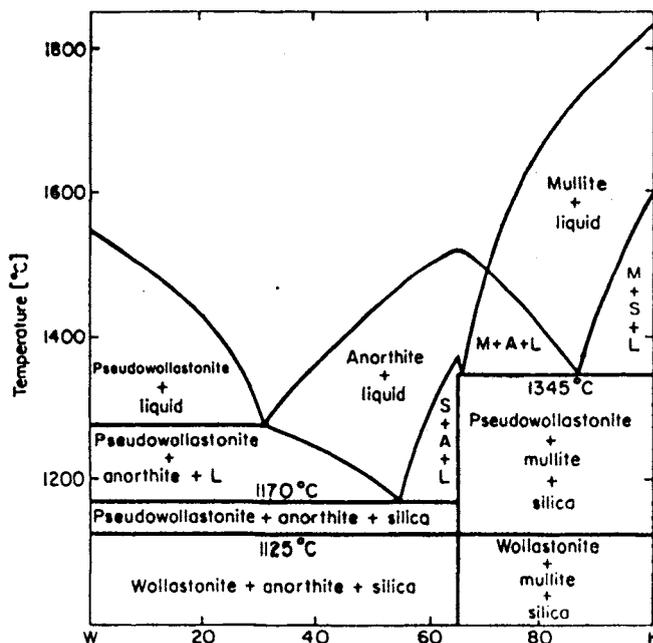


Fig 3. Diagrama pseudobinario wollastonita-metacaolín

la mezcla de talco y wollastonita, mejora la resistencia mecánica en seco, disminuye la contracción y aumenta la resistencia al choque térmico, aunque la vitrificación se produce de un modo brusco, por ser muy pequeño el rango de cocción.

Las composiciones de alúmina-wollastonita, presentan también el inconveniente del reducido margen de cocción. Así, las composiciones con 20-30% de alúmina, presentan una porosidad abierta del 33 al 38% a 1230°C, mientras que a 1260°C, están completamente fundidas. Se pueden obtener resistencias mecánicas elevadas, pero

a temperaturas muy críticas, por el contrario, las composiciones que incorporan barita (sulfato de bario) presentan amplios márgenes en los que la porosidad abierta es prácticamente constante, además de pequeñas contracciones de secado y cocción, y muy baja expansión por humedad. El principal inconveniente para un proceso de cocción rápida, se debe a la emisión de  $\text{SO}_3$  durante el tratamiento térmico.

### 5.3. Aplicaciones cerámicas de la wollastonita

#### 5.3.1. MATERIALES DE BAJA POROSIDAD

Baudran y Ducarré (58) han estudiado la obtención de productos cerámicos cálcicos y cálcico-magnésicos, fijando como objetivo la formación de fases estables de anortita ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ ) en el primer caso y de cordierita ( $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$ ) en el segundo. Para ello comienzan por obtener chamotas de anortita y de cordierita, que actúan como componentes inertes de la mezcla, cuya misión es asegurar la regularidad del comportamiento dilatométrico del producto en la cocción y su buena aptitud para el secado. A continuación, mezclan estos materiales con una fase ligante, que asegure la cohesión en crudo.

En el caso de composiciones de anortita, dicha fase ligante se compone de una mezcla de wollastonita y arcilla caolinítica, formulada en el campo primario de cristalización de la anortita (ver fig. 4), con objeto de obtener un entramado de cristales de anortita enlazados entre sí por una fase de la misma composición.

Para preparar inertes no porosos de anortita, parten de mezclas wollastonita sintética-arcilla o escorias silico-cálcicas-arcilla, que cuecen a  $1200^\circ\text{C}$ . Posteriormente,

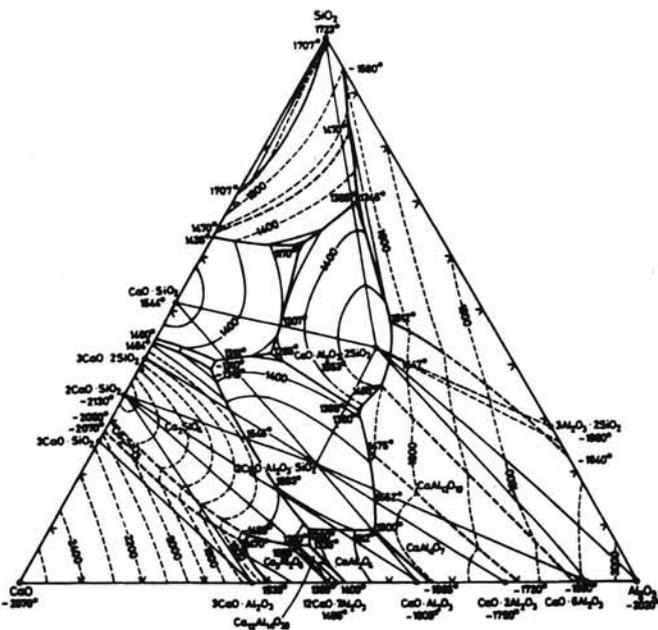


Fig 4. Diagrama de fases del sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

mezclan el inerte (50%) con una mezcla reactiva de 70% de arcilla caolinítica y 30% de wollastonita de síntesis. Por tratamiento térmico a  $1150^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$ , obtienen productos de elevada resistencia mecánica ( $>50\text{MPa}$ ), porosidad abierta prácticamente nula (absorción de agua: aprox. 0%), contracción por cocción del 3% y curva de dilatación casi lineal.

Vukovich (59) incorporó cantidades progresivas de wollastonita sobre un composición de loza semivítrea, formulada con arcilla, feldespato y cuarzo, observando que la adición de wollastonita entre el 1 y 6% reduce la contracción por secado y por cocción, incrementa la resistencia mecánica en crudo y en cocido, pero la sustitución de más del 12% de cuarzo por wollastonita hace que ésta se comporte como un fundente auxiliar, provocando el reblandecimiento de la pieza. Esta acción fundente puede llevar a pastas con rangos de cocción cortos.

Se han estudiado pastas para cocción rápida basadas en wollastonita para productos vitrificados. Kurczyk (40) ha preparado porcelanas y loza sanitaria formuladas con arcilla (70%), feldespato (del 10 al 30%) y wollastonita (del 30 al 10%). Las mezclas sinterizan formando cuerpos densos en tiempos de 1 a 2 horas, con características similares a las de la porcelana convencional. González Peña *et al.* (60) han estudiado composiciones de cocción rápida basadas en arcilla caolinítica (30-60%), wollastonita (30-50%) y frita de borato de plomo (10-20%). Las pastas permitían una reducción de la temperatura de cocción respecto de la porcelana convencional, y además eran aptas para el proceso de monococción. La contracción por cocción era menor que en la porcelana convencional debido a que la disminución de volumen (alrededor del 10%) que acompaña a la principal reacción (formación de anortita y cristobalita a partir de wollastonita y metacaolín) es considerablemente menor que la que acompaña la formación de anortita en porcelanas estándar (aproximadamente 20%) (41,59). Las características especiales de la fase vítrea que contiene óxidos de boro y de plomo, permiten el crecimiento de cristales de anortita con diferentes formas y tamaños, hasta conseguir una microestructura adecuada. La formación de anortita se produce por debajo de  $1100^\circ\text{C}$ , temperatura inferior a la del diagrama de fases pseudobinario (fig. 3).

Sletson y Reed (61) han estudiado productos vitrificados formulados con wollastonita (50%), caolín (40%) y nefelina sienita (10%), obtenidos por cocción rápida y exentos de cuarzo libre y mullita. La principal fase era anortita, que comienza a aparecer entre  $965^\circ$  y  $1035^\circ\text{C}$ , también a temperaturas inferiores a las dadas por el diagrama de la fig. 4. El rango de cocción es muy corto, debido a la inexistencia de un entramado de cristales de anortita. Esto se mejora mediante la adición de un 5% de alúmina y un aumento de la relación arcilla/wollastonita.

#### 5.3.2. MATERIALES POROSOS

Con objeto de controlar la contracción por cocción de los productos cerámicos, se utilizan productos inertes que contribuyen a estabilizar sus dimensiones. En un estudio de aplicación de la wollastonita en cerámica, publicado en 1952, Polar (62) discutió su efecto en pastas para azulejos, comprobando que a temperaturas moderadas (inferiores a  $1000^\circ\text{C}$ , aprox.) la wollastonita actúa principalmente como inerte, y a temperaturas superiores, actúa como fundente. La presencia de impurezas puede contribuir a la formación de una fase vítrea de baja viscosidad que aumenta la acción fundente de la wollastonita. Esta situación es especialmente activa en la interfase esmalte-soporte de azulejos de monococción, originando fuertes enlaces entre el esmalte y el soporte, característicos de las composiciones de wollastonita.

Los materiales porosos basados en wollastonita poseen unos coeficientes de expansión térmica más bajos que cuando con las mismas composiciones se preparan materiales de baja porosidad. Esto es debido a que en el segundo caso se rebasa ampliamente la temperatura de inversión de la wollastonita, y gran parte del reactivo residual se transforma en pseudowollastonita.

Una pasta adecuada para cocción rápida debe tener una expansión térmica tan baja como sea posible, que mejore la resistencia al choque térmico, un comportamiento dilatométrico regular, tanto durante el calentamiento como en el enfriamiento, y una contracción por secado débil o nula. La presencia de wollastonita en materiales cerámicos porosos, reúne todas estas propiedades, ya que la fracción de wollastonita que queda sin reaccionar (debido a la rapidez del ciclo y a las temperaturas relativamente bajas) es una fase dilatométrica estable, cuyo coeficiente de expansión es relativamente bajo y además compatible con el de la anortita, fase buscada en el proceso cerámico.

### 5.3.3. CERAMICAS TENACES Y BIOCERAMICAS

Los cristales de menor relación longitud : anchura (generalmente en la zona de 3:1 a 5:1) son potencialmente poco útiles para aplicaciones de reforzamiento, por lo que se destinan principalmente a aplicaciones cerámicas, fundentes metalúrgicos o simples aplicaciones como carga o recubrimientos.

Las formas polimórficas de la wollastonita poseen una estructura básica muy similar, por lo que las transformaciones requieren una reorganización atómica relativamente simple. Existen evidencias experimentales que apuntan a una posible transformación martensítica. Este tipo de transformaciones implica movimientos atómicos de muy corto alcance, del orden de la distancia de red (63). Se forma una nueva fase por un ligero cambio en la estructura, sin que se produzca difusión, ya que la transformación martensítica conlleva pequeños desplazamientos atómicos, a menudo inferiores a una longitud de enlace. La velocidad de la transformación es muy rápida, ya que no existe energía de activación para la difusión. El proceso puede producirse sin activación térmica, y las velocidades de transformación son generalmente independientes de la temperatura (transformación atérmica) aunque pueden ser afectadas por la aplicación de fuerzas y tensiones.

El reforzamiento por transformación martensítica asociado a la transición tetragonal-monoclínica de la  $ZrO_2$ , está muy estudiado y se debe en parte al incremento de volumen (alrededor del 4%) y en parte a las tensiones de cizalla asociados a la transformación. Este tipo de reforzamiento es de especial interés en sistemas de silicatos, cuyas resistencias mecánicas son a veces demasiado bajas para poder aprovechar otras propiedades (como su baja expansión térmica o su baja constante dieléctrica). Existen pocas confirmaciones de reforzamiento por transformación martensítica en sistemas de silicatos; el primer caso descrito es el silicato dicálcico, en un material híbrido  $CaZrO_3-Ca_2SiO_4$  (64). El silicato dicálcico presenta a  $490^\circ C$  una transformación monoclínica - ortorrómbica, con una variación angular de  $4,6^\circ$  y una variación de volumen del 12% (65).

También presentan características martensíticas algunas transformaciones entre las formas polimórficas de la enstatita ( $MgSiO_3$ ) -clinoenstatita, ortoenstatita y proto-

enstatita, estables a bajas, intermedias y altas temperaturas, respectivamente- de gran interés por la analogía existente entre los metasilicatos de magnesio (enstatita) y calcio (wollastonita). En un estudio realizado con enstatita natural (66), la inversión proto - clino presentaba todas las características de las transformaciones martensíticas, mientras que la transición proto - orto era del tipo orden-desorden (reconstructiva, controlada por la difusión y por lo tanto no martensítica). También la transformación proto - clino (a  $865^\circ C$ , por enfriamiento rápido) presenta un mecanismo desplazativo rápido. En un trabajo posterior sobre cristales sintéticos (67), la fase orto transformaba instantáneamente en proto a  $1100^\circ C$ . Lee y Heuer (26) sugieren que el mecanismo de la transformación proto - clino es similar al de la inversión orto - clino. Ambas inversiones son potencialmente reforzantes en cerámicas de silicatos. Sin embargo, Kriven (65) considera que la coexistencia de láminas orto y clino, controlable cinéticamente, indica un mecanismo no martensítico, y que la transformación proto - clino, aparentemente martensítica, presenta un cambio negativo de volumen en el enfriamiento (entre -5 y -6,1%), que puede anular el efecto reforzante de la transformación. Según Kriven, para alcanzar un efecto reforzante sería necesario una variación positiva de volumen en el enfriamiento; un cambio negativo parece ir en detrimento de la matriz.

La posibilidad de que algunas transformaciones de la wollastonita, por su naturaleza desplazativa, posean naturaleza martensítica, ha sido considerada también por Kriven (65). Según Coe (68), la transición de la forma wollastonita-2M a wollastonita-Tc (es decir, de parawollastonita a wollastonita) podría ser análoga a la de orto-enstatita a clinoenstatita, y estar asociada a tensiones de cizalla por lo que podría poseer naturaleza martensítica, con potencial aplicación en el reforzamiento de materiales de matriz adecuada (cerámicas tenaces). Por otro lado, las transformaciones con incrementos positivos de volumen en el enfriamiento, merecen una atención especial, por analogía con la circonita. Este es el caso de la transformación de pseudowollastonita en wollastonita, que potencialmente puede proporcionar reforzamiento en matrices capaces de soportar las tensiones implicadas en la transición de fase. El incremento de volumen (asociado a la transformación de pseudowollastonita a wollastonita) en torno a las microgrietas del material, podría ejercer una fuerte compresión en el frente de grieta, impidiendo de este modo su avance, y con ello, la rotura catastrófica del material cerámico.

Recientemente Aza *et al.* (69) han revisado el sistema pseudobinario  $CaO-SiO_2-ZrO_2$  con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales basados en wollastonita, aprovechando la transformación martensítica de  $ZrO_2$ , y de desarrollar aplicaciones biocerámicas para dichos materiales. Estas nuevas líneas de trabajo se fundamentan en los recientes descubrimientos de la actividad biológica de la wollastonita de Kokubo *et al.* que han sugerido la utilización de wollastonita como material bioactivo, especialmente como componente de materiales vitrocerámicos (70). Los materiales basados en wollastonita han mostrado la capacidad de formar uniones químicas con tejido óseo vivo (71) y de mostrar mejores propiedades mecánicas que los materiales de fosfato cálcico (72), como hidroxiapatito y fosfato tricálcico (73).

Además de materiales con aplicaciones biocerámicas, dentro del sistema  $CaO-BaO-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2$  pueden desarrollarse nuevos materiales que combinen

resistencia al choque térmico, resistencia química y resistencia mecánica suficientes. Un buen ejemplo es el sistema pseudoternario wollastonita-apatito-celsiana, de particular interés para la obtención de vitrocerámicos. La incorporación de celsiana, que tiene un elevado punto de fusión (1640°C) y un comparativamente bajo coeficiente de expansión lineal ( $2,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) proporciona resistencia al choque térmico en el material obtenido (74).

## REFERENCIAS

- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. y ZUSSMANN, J.: Single Chain Silicates en *Rock-Forming Minerals*, volume 2A; John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
- ELVIN, E.M. y MCMURDIE, H.F.: Phase Diagrams for Ceramist, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1975.
- BERGERON, C.J. y RISBUD, S.H.: Introduction to Phase Equilibria in Ceramics, The American Ceramic Society, Inc, Columbus, Ohio, 1984.
- Fichas del Joint Committee on Powder Diffraction Standard. BARIN, I.; KNACKE, O.: Thermochemical properties of inorganic substances, Springer-Verlag, Berlin, FRG, 1973.
- TROJER, F.J.: The crystal structure of parawollastonite; *Z. Krist.*, 127, 291-308 (1968).
- JEFFERSON, D.A. y BOWN, M.G.: Polyttypism and stacking disorder in wollastonite, *Nature (Phys. Sci.)*, 245, 43-44 (1973).
- ALLEN, E.T.; WHITE, W.P. y WRIGTH, F.E.: On wollastonite and pseudowollastonite, polymorphic forms of calcium metasilicate; *Am. J. Sci.*, ser. 4, 21, 89-108 (1906).
- EITEL, W.: Silicate melt equilibria; 183-184; Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, 1951.
- LISO M.J. y GUIXA, J.: Estudio geológico y mineralógico de la wollastonita de Mérida (Badajoz), *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 2, 35-42 (1980).
- WEEKS, W.F.: A thermochemical study of equilibrium relations during metamorphism of siliceous carbonate rocks. *J. Geol.*, 64, 245-270 (1956).
- RIEGER, K.C.: Wollastonite; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63 (5) 689 (1984).
- ANDREWS, R.P.: Beneficiation of Canadian Wollastonite Ores, pp. 657-61 in *Proc. 2nd World Congress on Non-Metal. Minerals*, Oct., 17-21 (1989).
- NEY, P.: Synthetic Ceramic Raw Materials, pp 11-12 de Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics; Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Br., 1991.
- RIEGER, K.: Wollastonite, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72 [6] 121-122 (1993).
- ROSKILL: The economics of wollastonite 1992. Anónimo; World production capacity increases for wollastonite, *L'Indus. Céram.*, nº278 [1] 22-23 (1993)
- REGUEIRO, M.: Sección de rocas y minerales industriales; Instituto Tecnológico Geominero de España. *Comunicación personal* (1991).
- FERRER OLMOS, L.; COSTELL, F.; FERNANDEZ y ALONSO, J.I.: La wollastonita y su aplicación en porcelanas dieléctricas, *Revista de Ciencia Aplicada (C.S.I.C)*, 9, nº3, 225-230 (1955).
- LEGUEY, S.; CASAS, J.; MEDINA, J.A. y HOYOS, M.A.: Estudio mineralógico de las calizas cristalinas del Puerto de Somosierra (provincia de Segovia), *Bol. Geol. Miner.*, LXXXVII-V, 528-537 (1976).
- GALLARDO, S.: *El País*, Madrid, 7 de Febrero de 1994.
- ENADIMSA: Prospección de wollastonita, *Informe Técnico*, Dirección General de Minas (1990)
- MORENO, M.: Minerales ecológicos; *El País*, p. 8, domingo 21 de abril de 1991.
- DUD'A, R. y REJL, L.: La gran enciclopedia de los minerales, Susaeta, 1991.
- RUTSTEIN, M.S. y WHITE, W.B.: Vibrational spectra of high-calcium pyroxenes and pyroxenoids, *Amer. Min.*, 56, 877-887 (1971).
- IBAÑEZ, A.: Síntesis de wollastonita a partir de diatomitas españolas y estudio de su aplicación en revestimientos cerámicos porosos procesados por cocción rápida, *Tesis Doctoral*, Univ. Autónoma, Madrid, 1993.
- KURCZYK, H.G. y WUHRER, J.: Synthetic wollastonite and its use in ceramic bodies, *Interceram*, nº 2, 119-125 (1971).
- LEE, W.E. y HEUER, A.H.: On the polymorphism of enstatite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (5) 349-360 (1987).
- WIELUNS, R.: Electron microscopy of wollastonite, en *Proceed. of the Materials and Equipment and Whitewares Division of the Am. Ceram. Soc. Fall Meeting*, Columbus, Ohio, 1968.
- WESTON, R.M. y ROGERS, P.S.: Anisotropic thermal expansion characteristics of wollastonite; *Min. Mag.*, 40, 549-551 (1976).
- RENARD, J.: La sécurité dans les fabrications de composites à base de fibres minérales nocives, *Silic. Indus.*, [11-12] 205-214 (1991).
- EBISAWA, Y.; KOKUBO, T.; OHURA, K. y YAMAMURO, T.: Bioactivity of CaO.SiO<sub>2</sub> based glasses: *in vitro* evaluation, *J. Mater. Sci.*, 25, nº1, 239-244 (1990).
- POTT, F.; ZIEM, U.; REIFFER, F.J.; HUTH, F.; ERNST, H. y MOHR, U.: *Experimental Pathology*, 32 (3) 129-152 (1987).
- WOZNIAK, H.; WIECEK, E.; LAO, I. y KOLAKOWSKI, J.: Comparative study of fibrogenic properties of wollastonite, crisotile and crocidolite, *Medical Progress*, 37 (5), 288-296 (1986).
- CHOATE, L.W.: Wollastonite, *Handbook of fillers and reinforcements for plastics*, Edited by H.S. Katz and J.V. Milewski, Part I, Van Nostrand Reinhold Co., 405-414, 1978.
- JIAN, S.; GENDING, J. y YUANFU, H.: A new method for surface modification of wollastonite, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11, 409-410 (1992)
- ANONIMO: Wollastonite. Performance filler potential, *'Industrial Minerals' Glass and Ceramic Survey*, 141-149 (1987)
- BRYDEN, R.; KONSZTOWICZ, K.J.; CALEY, W.F. y KINGSTON, P.W.: Co-dispersion of mullite and wollastonite in aqueous suspensions; *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 13 [9-10] 1058-1065 (1992).
- SCHMALZRIED, H.: Solid-State reactions; cap.5 de Treatise of solid state Chemistry, vol.4, 266-268. Ed. por N.B. Hannay; Plenum Press, New York, 1976.
- GOMES, W.P. y DEKEYSER, W.: Factors influencing the reactivity of solids, cap.2 de Treatise of solid state Chemistry, vol.4, 89-95. Ed. por N.B. Hannay, Plenum Press, New York, 1976.

39. KOTSIS, I. y BALOGH, A.: Synthesis of wollastonite, *Ceramics Int.*, 15, 79-85 (1989).
40. KURCZYK, H.G.: Synthetic diopside and synthetic wollastonite - New raw materials for ceramics; pp. 22-29 en *Adv. Ceram. Process., Proceedings of the 3rd. International Meeting on Modern Ceramics Technologies*, Rimini, Italy, Mayo 27-31, 1977. Research Labs. for Ceram. Technol., Faenza, Italy, 1978.
41. KRIDELBAUGH, S.J.: The kinetics of the reaction calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide at elevated temperatures and pressures, *Amer. J. Sci.*, 273, 757-777 (1973).
42. JANDER, W. y SCHEELE, W.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, n°214, 55-64 (1933).
43. MIGLEY, H.G.: en *La química de los cementos*; vol. I, ed. por H.G.W. Taylor, Urmo S.A. de Ediciones, Bilbao, 1978.
44. GROVES, G.W.: Phase transformations in dicalcium silicate, *J. Mater. Sci.*, 18, 1615-1624 (1983).
45. GLASSER, F.P. y TAYLOR, H.F.W.: Química de los tratamientos hidrotérmicos y de las soluciones acuosas, análisis termogravimétrico y determinación de humedad, cap. 25 de "La Química de los Cementos", vol. II, ed. por H.F.W. Taylor, pp. 357-380, Urmo, Bilbao, 1978.
46. SNELL, D.S.: Review of synthesis and properties of tobermorite, C-S-H (I), and C-S-H gel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 [7-8] 292-295 (1975).
47. MARI, E.A.: Vidrios resistentes a los álcalis, *Actas del VII Congreso Argentino y II Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios*, Buenos Aires, 14-18 noviembre, 185-191, 1988.
48. GREENBERG, S.A.: Calcium silicate hydrate: I, *J. Phys. Chem.*, 58, 362-367 (1954).
49. MARCDARGENT, S: Textures céramiques procurées par le verre de silicate monocalcique, *Informe técnico*; Ciments Lafarge, 1980.
50. PHILIP, A y BINET, M.: Caractéristiques et utilisations céramiques d'un silicate monocalcique de synthèse, *Ind. Céram.*, n°640, 401-404 (1971).
51. DUCARRÉ, R.: Elaboration de pâtes à grès et faïence à partir d'un silicate monocalcique de synthèse, le 'CS' Lafarge, *Ind. Céram.*, n°639 (1971).
52. HAYASHI, T. y SAITO, H.: Preparation of CaO-SiO<sub>2</sub> glasses by the gel method, *J. Mat. Sci.*, 15, 1971-1977 (1980).
53. VILLEGAS, M.A. y FERNANDEZ NAVARRO, J.M.: Preparación y caracterización de vidrios del sistema CaO-SiO<sub>2</sub> por el procedimiento sol-gel, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 27 (6) 349-357 (1988).
54. TRUBNIKOV, I.L.; SOLOV'EV, L.A. y LUPEIKO, T.G.: Synthesis of wollastonite in salt melts, *Steklo Keram.*, n°12, 15-16 (1989).
55. SLETSON, L.C.: The phase and microstructural developments in quartz-free vitrified bodies containing wollastonite; *M.S. Thesis*; Alfred University; Alfred, New York, 1984.
56. ISHIHARA, T.; WATANABE, Y.; ABE, Y. y TAKITA, Y.: CaSiO<sub>3</sub> as a substrate material for Ba-Y-Cu-O superconducting oxide films, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, (*Int. Edn.*), 100 [3] 311-315 (1992).
57. VERDUCH, A.G.: Masas cerámicas de wollastonita; *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 1 (5) 285-303 (1962).
58. BAUDRAN, A. y DUCARRÉ, R.: Les compositions de céramique fine adaptées aux nouvelles tendances technologiques; *Bull. Soc. Fran. Céram.*, n°99, 3-10 (1973).
59. VUKOVICH, M.: Effect of wollastonite substitutions in a semivitreous dinnerware body, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, (10) 323-329 (1956).
60. GONZALEZ PEÑA, J.M.; COMA, C.; ALVAREZ ESTRADA, D.: Wollastonite based porcelains of low firing temperature; pp. 125-137 en *Energy and Ceramics, Proceedings of the Fourth International Meeting on Modern Ceramics Technologies*, Saint-Vincent, Italy, Mayo 28-31, 1979. *Mater. Sci. Monog.*, V.6, 1980.
61. SLETSON, L.C. y REED, J.S.: Microstructure development in a vitrified anorthite porcelain, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67 (8) 1403-1408 (1988).
62. POLAR, A.: How you can best use wollastonite in wall tile, *Ceram. Ind.*, 72 (6) 78-81 (1959).
63. WEST, A.R.: Solid state chemistry and its applications; John Wiley, 1985.
64. MOYA, J.S.; PENA, P. y DE AZA, S.: Transformation toughening in composites containing dicalcium silicate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (9) C259-C262 (1985).
65. KRIVEN, W.M.: Possible alternative transformation tougheners to zirconia: crystallographic aspects; *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (12) 1021-1030 (1988).
66. SMYTH, J.R.: Experimental study on the polymorphism of enstatite; *Am. Mineral.*, 59, 345-352 (1974).
67. MURAKAMI, J.; TAKEUCHI, Y. y YAMANAKA, T.: The transition of orthoenstatite to protoenstatite and the structure at 1080°C; *Z. Kristallogr.*, 160, 299-312 (1982).
68. COE, R.S.: The thermodynamic effect of shear stress on the ortho-clino inversion in enstatite and other coherent phase transitions characterized by a finite simple shear, *Contr. Min. Petr.*, 26, 247-264 (1970).
69. DE AZA, P.N.; LOPEZ, C.M. y GUITIAN, F.: Phase diagram of wollastonite-zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [4] 1052-1054 (1993).
70. KOKUBO, T.; YOSHIHARA, S.; NISHIMURA, N.; YAMAMURO, T. y NAKAMURA, T.: Bioactive bone cement based on CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [7] 1739-1741 (1991).
71. OHTSUKI, C.; KOKUBO, T.; TAKATSUTA, K. y YAMAMURO, T.: Compositional dependence of bioactivity of glass in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: its in vitro evaluation, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99, 1-6 (1991).
72. KOKUBO, T.; ITO, S.; SHIGEMATSU, M.; SAKKA, S. y YAMAMURO, Y.: Mechanical properties of a new type of apatite-containing glass-ceramic for prosthetic application, *J. Mater. Sci.*, 20, 2001-2004 (1985).
73. KOKUBO, T.; ITO, S.; SHIGEMATSU, M.; SAKKA, S. y YAMAMURO, T.: Fatigue and life time of bioactive glass-ceramic A-W containing apatite and wollastonite, *J. Mater. Sci.*, 22, 4067-4070 (1987).
74. ABDUVALIEV, T.A.; ISAKOV, T.U.; EMISOV, B.O. y BAIDIBEKOVA, B.O.: Synthesis of glass ceramic in the wollastonite-apatite-celsian system, *Steklo Keram.*, n° 7, 9-11 (1992).

# PUBLICACIONES DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

	PRECIO (sin IVA)	
	Socios	No socios
I Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1961) .....	2.000	2.500
II Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963) .....	2.000	2.500
III Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963) .....	2.000	2.500
IV Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1967) .....	2.000	2.500
XI Congreso Internacional de Cerámica (Madrid, 22-28 septiembre 1968) .....	6.000	7.000
Terminología de los defectos del vidrio (Madrid, 1973) .....	2.500	3.000
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 .....	2.000	2.500
Refractarios en colada continua (Madrid, 1974) .....	—	—
Refractarios en la industria petroquímica (III Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Puerto de la Cruz, 2-3 mayo 1976) .....	2.000	2.500
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) (Edit. E. Criado) .....	6.500	7.500
Primeras Jornadas Científicas. El color en la cerámica y el vidrio (Sevilla, 1978) .....	2.000	2.500
Pastas Cerámicas (Madrid, 1979). E. Gippini. AGOTADO .....	—	—
Segundas Jornadas Científicas. Reactividad de sólidos en cerámica y vidrio (Valencia, 1979) .....	2.500	3.000
Terceras Jornadas Científicas (Barcelona, 1980) .....	3.000	4.000
Cuartas Jornadas Científicas (Oviedo, 1981) .....	3.000	4.000
Separación de fases en vidrios. El sistema Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> (Madrid, 1982). J. Ma. Rincón y A. Durán .....	2.500	3.000
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) .....	2.500	3.000
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) (Edit. E. Criado) .....	4.500	6.000
Jornadas sobre materiales refractarios y siderurgia (Arganda del Rey, 4-5 mayor 1984) (Madrid, 1985) (Edit. E. Criado) .....	4.500	6.000
Diccionario cerámico científico-práctico (español-inglés-alemán-francés). C. Guillem Monzonis y M. <sup>a</sup> C. Guillem Villar (Valencia, 1987) .....	5.000	6.000
Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio (Edit. J. M. <sup>a</sup> 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. Ma. Rincón) (Mérida, 1988) .....	2.000	3.000
Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management (Edit. J. Ma. Rincón) (2. <sup>a</sup> Edición) (también en microficha) .....	4.000	5.000
Materiales refractarios en siderurgia. Revisión bibliográfica. 1980-1987.—Refractory Materials in Iron & Steelmaking a Bibliographic Review (Edit. E. Criado, A. Pastor y R. Sancho) .....	6.000	7.000
Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos. España'89 (Edit. J. Ma. Rincón) (Faenza Editrice y SECV) (Castellón, 1990) .....	5.000	5.800
Cerámica y Vidrio'91 (Edit. J. Ma. Rincón, F. Capel y A. Caballero) (Palma, 1991) .....	2.000	3.000
Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos (Edit. J. Ma. Rincón, J. Carda y J. Alarcón) (1991) (Faenza Editrice y SECV) .....	4.000	5.000

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