



# LITIO

## Un Recurso Natural Estratégico

Desde los depósitos minerales a las aplicaciones tecnológicas

**EDITOR**

Enrique J. Baran

**PUBLICADO POR**



**ANCEFN**

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

# LITIO

## Un Recurso Natural Estratégico

Desde los depósitos minerales a las  
aplicaciones tecnológicas

---

**EDITOR**

Enrique J. Baran

---

**PUBLICADO POR**

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales [ANCEFN]

SERIE: PUBLICACIONES CIENTIFICAS N° 12 (2017)

Baran, Enrique José

Litio : un Recurso natural estratégico desde los depósitos minerales a las aplicaciones tecnológicas / Enrique José Baran ; coordinación general de Enrique José Baran. - 1a edición especial - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : ANCEFN - Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2017.

Libro digital, PDF - (Publicaciones científicas ; 12)

Archivo Digital: descarga y online

Edición para Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ISBN 978-987-4111-19-7

1. Química. I. Baran, Enrique José, coord. II. Título.

CDD 543

Fecha de catalogación: Julio de 2017

Esta publicación es propiedad de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ISBN 978-987-4111-19-7

Primera edición, Buenos Aires,

Copyright © by Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Toda la correspondencia referida a esta publicación debe dirigirse a:

*All enquires regarding this publication should be addressed to:*

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Av. Alvear 1711, 4º piso, (1014) Buenos Aires.

E-mail: [biblio@ancefn.org.ar](mailto:biblio@ancefn.org.ar)

Sitio web: [www.ancefn.org.ar](http://www.ancefn.org.ar)

Queda hecho el depósito previsto por la Ley 11.723

Todos los derechos reservados. Ninguna parte de esta obra puede ser reproducida o transmitida en cualquier forma o por cualquier medio electrónico o mecánico, incluyendo fotocopiado, grabación o cualquier otro sistema de archivo y recuperación de información, sin el previo permiso por escrito de la Academia.

### CAPITULO 3

## LITIO EN CERÁMICOS, ESMALTES, CEMENTOS Y MATERIALES SIMILARES

*Alberto Scian\* y Nicolás Rendtorff*

CETMIC –Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica- (CONICET La Plata – CICPBA) y Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, UNLP, La Plata, Argentina  
(E-mail: sciana@cetmic.unlp.edu.ar)

### Resumen

En el presente capítulo se detallan algunos de los usos tecnológicos del litio en lo referente a materiales cerámicos, cerámicos tradicionales, esmaltes, cementos tipo Portland, cementos de alta alúmina, esmaltes dentales y vidrios, así como también formulaciones cerámicas con coeficientes de dilatación extremadamente bajos. Dentro de los dos primeros grupos se describen los beneficios de la incorporación de litio a la formulación de cerámicos basados en arcilla. Respecto a los cementos Portland, se destaca su uso como inhibidor de las reacciones “álcali-agregado”, que causan colapso de estructuras cuando están presentes en cierta concentración; y en cuanto a los cementos de alta alúmina, se menciona su uso como acelerador de fraguado, detallando el mecanismo de la reacción de fragüe y la forma en la que el litio está involucrado en su modificación para la aceleración del mismo.

*Palabras clave:* Beneficios de la adición de litio; materiales cerámicos; cerámica tradicional; esmaltes; cementos; vidrios.

### Abstract

**Lithium in ceramics, glazes, cements and similar materials.** This chapter details some of the technological uses of lithium in relation to ceramic materials, glazes, Portland cements, high alumina cements, dental enamels, as well as ceramic formulations with extremely low thermal expansion coefficients. Within the first two groups, the benefits of incorporating lithium into the clay-based ceramic formulation are described. Regarding Portland cements the highlights are put as an inhibitor of the "alkali-silica" reactions, causing collapse of structures when they are present in certain concentrations; and in terms of high alumina cements, its use is mentioned as a setting accelerator, detailing the reaction mechanism of setting and the way in which lithium is involved in the reaction as a catalyst.

*Keywords:* Lithium addition benefits; ceramic materials; traditional ceramics; enamels; cements; glazes.

## INTRODUCCIÓN

En ciencia de los materiales es comúnmente aceptada una clasificación general que los divide en tres grandes grupos: metales y sus aleaciones, orgánicos naturales y sintéticos, mientras que los materiales que no responden a ninguna de las dos anteriores se consideran materiales cerámicos. Además cualquiera de estos grupos puede generar otros materiales de fase heterogénea dentro de su clase o interaccionar entre los grupos mencionados, dando origen a los llamados materiales compuestos [1,2].

Desde este punto de vista, la cantidad de materiales cerámicos que utilizó o está utilizando la humanidad, escapa a la simple consideración de lo comúnmente considerado como vajilla cerámica y los revestimientos para pisos, paredes, y techos, debiendo entonces también considerar otros materiales que por ser de vieja data no escapen a la clasificación, como por ejemplo vidrio, cemento, refractarios, esmaltados para decoración de cerámicos, etc.; así como cerámicos de avanzada como lo son los utilizados en electrónica, fibras ópticas, herramientas de corte, cuchillos, varistores, porcelanas técnicas para altas prestaciones, materiales refractarios especiales, etc. [1,2].

En este capítulo se pretende abordar el uso del litio en materiales cerámicos, tomando solo como ejemplo algunos de aquellos en los que más se lo utiliza dada la funcionalidad del mismo, como lo son los cerámicos tradicionales, los esmaltes, los cementos, los recubrimientos dentales, y otros. El hecho de que el litio y la química del litio hayan sido puestos en el foco de la comunidad científico-tecnológica, nos hace reflexionar sobre las clásicas oportunidades de incorporar valor agregado a las manufacturas cerámicas mediante la adición de este elemento.

### 1. Litio en materiales cerámicos tradicionales

Los materiales cerámicos tradicionales comprenden la cerámica roja para la construcción, la cerámica de revestimientos, la cerámica sanitaria, la cerámica blanca de mesa, los refractarios sílico-aluminosos y la porcelana eléctrica, todos sectores industriales activos en nuestro país [3].

Es posible definir a los materiales cerámicos tradicionales como los materiales cerámicos elaborados a partir de la calcinación de arcillas (minerales sílico-aluminosos laminares) a elevadas temperaturas (800-1350 °C). Específicamente los cerámicos tradicionales son generalmente elaborados a partir de arcillas (>50 % p/p), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y fundentes. Los fundentes más difundidos son los feldspatos y el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). El rol que pudiera cumplir el óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) incorporado por diversas vías sería el de fundente; específicamente fundente secundario [4-14].

A muchos de los materiales cerámicos se les aplica una segunda capa vítrea (o semi-vítrea) llamada esmalte, con fines técnicos y/o estéticos. Este esmalte, que desde el punto de vista químico es un vidrio de sílice estabilizado por la incorporación de óxido de

aluminio y metales alcalinos, alcalino térreos, y de transición, le confiere impermeabilidad, resistencia mecánica e inercia química. En algunos casos, aporta además valores estéticos que han sido explorados y aprovechados a lo largo de la historia de la cerámica, desde el tiempo de la dinastía Han en el año 200 AC. El recubrimiento puede ser aplicado antes del tratamiento térmico principal, o puede implicar un segundo tratamiento térmico [2,5-18]. La incorporación de litio en el esmalte es descrita debajo junto con la posible incorporación al cuerpo cerámico propiamente dicho. El sodio, el potasio o el calcio son protagonistas de las particularidades de los comportamientos térmicos de los materiales cerámicos tradicionales durante su procesamiento [2,19]. Evidentemente, debido a las características del litio, su incorporación traerá consecuencias tanto en el procesamiento como en las propiedades de los cerámicos elaborados.

Las características del litio y sus compuestos han sido extensamente descritas en capítulos anteriores, sin embargo vale la pena recordar que el litio se encuentra en la parte superior de la tabla periódica con un peso atómico de 6,9 g/mol, la cual representa un tercio de la masa molar del sodio (22,9 g/mol). El litio es el elemento sólido más liviano, con una gravedad específica de 0,5334 g/cm<sup>3</sup>; el litio metálico flotaría en el agua o cualquier ----- solvente orgánico. El litio presenta el menor radio iónico y el más elevado potencial iónico dentro del grupo de los alcalinos. Es altamente reactivo, y reaccionará a menos que sea pasivado. También se diferencia del sodio por crear condiciones favorables de nucleación interna. El litio, aumenta la tensión superficial de los vidrios y los cerámicos, mientras que el sodio y el potasio la reducen. El punto de fusión del litio puro es de 180 °C y debido a su reactividad debe ser almacenado en solvente orgánico. El carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) presenta un punto de fusión de 720 °C y el punto de fusión del espodumeno (LiAlSiO<sub>6</sub>) es de 1420 °C, mostrando que en materiales cerámicos debe ser empleado en combinación con otros fundentes (a base de sodio, potasio y/o calcio), para poder alcanzar rango de fusión de interés tecnológico (entre 1000 y 1350 °C) [2].

Los minerales de litio, comúnmente utilizados en la industria cerámica son los silicoaluminatos espodumeno o petalita. La Tabla 1 muestra las formulas químicas y el contenido neto de litio, junto con el carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). El espodumeno presenta una transformación polimórfica a beta espodumeno a los 1080 °C, la cual presenta una expansión volumétrica de alrededor de un 30%. Y luego es térmicamente estable hasta 1420 °C. Es por esta razón que debe ser siempre utilizado en combinación con otros fundentes.

La utilización de carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) como fuente de litio es más efectiva y controlable ya que presentará una composición definida, y una descomposición entre los 650 y 950 °C que producirá un óxido de litio de baja cristalinidad y alta reactividad junto con la emisión de dióxido de carbono. El mencionado rango de temperaturas se encuentra por debajo de muchos de los procesos térmicos de los materiales cerámicos basados en arcillas [20]. Por último cabe destacar que como toda materia prima sintética, el carbonato tendrá un costo relativo mayor.

**Tabla 1. Análisis comparativo de los minerales y fuentes de litio**

Mineral	Fórmula	Contenido de Litio (% p/p)
Espodumeno	$\text{LiAlSiO}_6$	4 - 8
Petalita	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	3,5 – 4,9
Carbonato de Litio	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	19

La expansión durante el tratamiento térmico con elevados proporciones de espodumeno es la base de los vitro-cerámicos y cerámicos aptos para fuego directo [4].

Las aplicaciones de los minerales de litio son cada día más amplias. Las aplicaciones en el sector energético son abordadas en el capítulo precedente de este libro, en especial las aplicaciones en baterías de ion litio. Sin embargo, la posible aplicación de minerales de litio en la cerámica tradicional ha sido investigada por más de un siglo. Otro aspecto importante es que muchos de los beneficios de la incorporación de litio en este sector redundan en el ahorro energético, con el consecuente beneficio en términos económicos, operativos y de optimización de emisiones de gases de efecto invernadero [4]. Sin embargo los beneficios son incluso mayores a aquellos producidos por el acortamiento de los ciclos de cocción y la disminución de temperaturas de cocción.

Dentro de los efectos de la incorporación de litio en los esmaltes cerámicos se destaca la baja viscosidad de los vidrios de sílice, lo cual otorga mejores características de flujo y permite esmaltes de menor espesor y mayor homogeneidad. Estos efectos generan beneficios tales como menor desacople de las dilataciones térmicas y control del cuarteado. A su vez, un recubrimiento de menor espesor será afectado en menor medida por los cambios de temperatura.

La incorporación de litio en un esmalte aumenta el brillo de los vidrios pudiendo favorecer el desarrollo de color. La elevada capacidad fundente del litio permite acortar los rangos y ciclos de maduración de los esmaltes, haciéndolos más rápidos y de menores temperaturas.

La incorporación de este óxido permite bajar los coeficientes de dilatación de los esmaltes, con los consecuentes beneficios en la resistencia a sollicitaciones termomecánicas como el fuego directo. Los silicatos de litio son comparativamente menos densos que los silicatos de sodio y potasio.

En lo que respecta al cuerpo cerámico, se destaca el mayor poder fundente del litio en comparación con el resto de los alcalinos y alcalino térreos. Posiblemente sea el fundente más activo disponible, generando la oportunidad para reducir las demandas energéticas correspondientes en el diseño de estos materiales. La utilización de mezclas espodumeno feldespato (Na, K) ha demostrado importantes bajas en los ciclos térmicos óptimos [4-14], con evidentes mejoras en todo el costo de las plantas industriales, tanto energético como operativo. Otras mejoras incluyen la disminución de emisiones, e incluso la prolongación de la vida útil de los materiales refractarios de los hornos.

La incorporación de  $\beta$ -espodumeno en las microestructuras de los materiales cerámicos o vitro-cerámicos permite desarrollar materiales con excelentes performances termomecánicas que soportan holgadamente los ciclos de frío-calor, típicos del uso culinario intensivo. Además de presentar mejores comportamientos mecánicos en ensayos estáticos como la flexión en tres puntos [4-14].

A modo de conclusión parcial, la incorporación de litio presenta beneficios en ambos: el cuerpo cerámico y el esmalte. Sin embargo la desventaja en el contexto actual que en algunos casos ha retrasado la implementación del uso de estas materias primas, es el elevado costo de los minerales de litio que se encuentra emparentado con las aplicaciones tecnológicas de las baterías abordadas en el presente texto. De todas maneras, los beneficios descritos pueden llegar a justificar la aplicación de las materias primas detalladas en el diseño de estos materiales.

## 2. Cemento Portland y sales de litio

El cemento tipo Portland es un material inorgánico sintético en forma de polvo muy fino, el cual al reaccionar con agua forma una serie de compuestos tipo gel y cristalinos, que terminan formando una red intrincada y compleja de compuestos hidratados que endurecen y fraguan con el tiempo.

Las fases cristalinas principales de los cementos tipo Portland son:  $C_3S$ ;  $C_2S$ ;  $C_4AF$ ;  $C_3A$ ; y otros. (En la nomenclatura cementera  $C = CaO$ ;  $S = SiO_2$ ;  $A = Al_2O_3$ ;  $F = Fe_2O_3$ ;  $H = H_2O$  y otras abreviaciones, que involucran la representación de carbonatos, sulfatos, hidratos, etc.). Para la representación de las fases hidratadas cristalinas se utilizan simbologías similares.

Cuando las fases presentes en el polvo de cemento se ponen en contacto con agua generan fases hidratadas complejas, siendo las principales CSH y CH, entre otras.

En la industria del cemento y materiales de construcción derivados se denomina: Álcali, a óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos; y Agregados, a partículas inorgánicas de origen natural o artificial utilizadas en la confección de morteros y hormigones conjuntamente con cemento.

Los morteros y hormigones de construcción consisten entonces en una mezcla de distintos tipos de agregados (piedra, arena, etc.) con material cementíceo en distintas proporciones, siendo este último el que actúa como ligante.

### 2.1. Reacción “alcali-agregado”

La combinación de cemento con el agua en el seno de un concreto (cemento + áridos granulados) genera un medio con pH altamente alcalino, donde las partículas de los agregados se encuentran inmersas en estas condiciones. Un mortero u hormigón de construcción se elabora con mezclas como las descritas en el párrafo anterior, las cuales



luego del proceso de endurecimiento y fraguado terminan mostrando en forma macroscópica un sistema heterogéneo formado por una matriz cementícea compleja, la cual envuelve a los áridos granulados. Todo lo antedicho en conjunto forma piezas monolíticas útiles para la construcción, sean estas: hormigón estructural, morteros, u otras.

Algunos agregados activos reaccionan químicamente con el medio en contacto, dando lugar a la formación de un gel que, al absorber agua, se expande y crea presiones capaces de desintegrar el concreto.

Estas reacciones químicas, denominadas genéricamente “álcali-agregado”, han sido motivo de estudio a causa del deterioro prematuro de importantes estructuras de concreto en diversas partes del mundo [21-24].

La reacción “álcali-agregado” (RAA) es un fenómeno que afecta al concreto endurecido fabricado con un determinado tipo de agregados, en general compuestos de base silícea, silicoaluminosa u otros susceptibles de ser atacados en medio alcalino, lo que ocurre en general sobre la superficie de granos constituidos por estructuras de baja o nula cristalinidad. Este tipo de ataque es muy complejo dado que no solo se genera en matrices compuestas ricas en sistemas sol-gel, sino también debido a la diversidad de iones que pueden estar formando parte de ese sistema de acuerdo a los áridos que están siendo atacados, y a la composición misma del cemento la cual potencia dicho ataque si los tenores de sodio y potasio en su composición superan ciertos valores.

Las normas recomiendan que la composición química de los cementos no posean valores de álcalis mayores a 0,60 %  $\text{Na}_2\text{O}$  ó 0,658 de  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ . (NTP 334.067:2001 y ASTM 150)

Los sistemas donde se produce la reacción “álcali-agregado” dan origen a una expansión gradual de la pasta matriz que liga los granos hasta que se produce el desarrollo de fisuras y la desintegración de la estructura, perdiendo resistencia y módulo de elasticidad, lo cual resulta en una disminución ostensible de la durabilidad.

Este fenómeno se da mayoritariamente alrededor de las partículas gruesas de áridos susceptibles de ataque, ya que alrededor de las finas la expansión generada es absorbida por la porosidad de la matriz.

La reactividad álcali agregado puede ocurrir de tres formas: (ASR) reacción álcali sílice; (ASSR) reacción álcali silicato; y (ACR) reacción álcali carbonato.

Pueden transcurrir períodos de hasta 5 años para que comience a manifestarse esta patología, que luego progresa con el tiempo.

El tipo ASR ocurre mayoritariamente sobre sílice amorfa, formándose un gel sobre el borde del agregado grueso, el cual al expandir presiona sobre el agregado vecino,

y cuando esta presión supera la resistencia mecánica global del material éste fisura y fractura.

El tipo ASSR en general ocurre sobre silicatos con fase amorfa o con desorden cristalino. Este proceso es más lento que el anterior y no ha sido muy estudiado, aunque sí para casos de cemento silicato (a base de silicato de sodio) con chamotes silicoaluminosos, donde ocurre endurecimiento prematuro.

El tipo ACR ocurre sobre agregados calcáreos o que contienen arcillas con calcáreos, o cuando los agregados poseen dolomita (carbonato doble de Ca y Mg). Esta reacción es de mucho menor ocurrencia que las anteriores.

### **2.1.2. Como suprimir y/o controlar las reacciones mencionadas. Función del litio.**

Los problemas de las reacciones álcali-agregado mencionadas anteriormente pueden ser mitigadas o anuladas si se toman las siguientes medidas:

- Utilizar cementos con tenores de álcali menores a 0.6 %
- Evitar la incorporación de álcalis por medio del agua de empaste, o evitar que se incorporen a través de agregados con sales alcalinas solubles.
- Reemplazar parte del cemento Portland por un material reactivo con sus productos de hidratación (ej: puzolanas).
- Utilizar agregados no atacables o muy poco atacables por álcalis.
- Adicionar sales de  $\text{Li}^+$ , las cuales han demostrado ser eficientes en la formación de un gel no expansivo, probablemente por ser un catión más pequeño que el  $\text{Na}^+$  y que el  $\text{K}^+$ , que permite la formación de redes silicato amorfas de estructura más cerrada y por lo tanto menos permeable, para que los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  no lleguen a la superficie de los agregados.

La introducción de sales de litio en la tecnología del hormigón se remonta a la década de 1990. En aquel momento hubo poca experiencia y escasos estudios científicos sobre el uso de las mismas. Pero la aplicación principal de su uso se refiere a la mitigación del efecto álcali-agregado. Para tal fin se utilizan sales de litio como nitrato, hidróxido y carbonato. Representa otra opción el uso del mineral espodumeno, que activado térmicamente previo a la dosificación, permite la liberación de parte del litio estructural hacia la masa humectada de cemento, cumpliendo la función de atenuar o anular la reacción álcali agregado (ASR). La práctica más habitual es adicionar a las mezclas solución de  $\text{LiNO}_3$  al 30 %.

Otra aplicación de las sales de litio en la industria de la construcción refiere al uso de la nanotecnología, en donde un producto comercial como lo es la sílice coloidal (suspensiones acuosas donde la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) se encuentra en tamaños del orden de 3 a 5 nm) se prepara con adiciones de sales de litio para su aplicación sobre superficies elaboradas con material cementíceo de base Portland [25]. Estas suspensiones se aplican generalmente sobre superficies expuestas, sean estas sobre morteros ya fraguados o solo en vías de endurecimiento y posterior fraguado.

Se requiere utilizar sílice coloidal para comenzar rápidamente y en forma acelerada la reacción del  $\text{Ca(OH)}_2$  liberado durante la hidratación del cemento. Esta forma silicatos de calcio hidratados similares a los producidos durante la hidratación del cemento normal de base, pero en un sistema mucho más reactivo dados los tamaños de la sílice coloidal. El efecto del ión  $\text{Li}^+$  en este caso, es la disminución de la viscosidad del fluido que actúa como medio de transporte de iones solvatados para el desarrollo de la reacción de endurecimiento y fraguado, generando los gérmenes que a su vez actúan como centros de nucleación y crecimiento para el desarrollo de los hidratos responsables del fraguado. Al formar estructuras muy cerradas inducidas por las nanopartículas y la disminución de viscosidad del sistema como ya se mencionó anteriormente, se genera una superficie mucho más dura y resistente que una generada por un sistema de cemento convencional sin dicho tratamiento, otorgando simultáneamente propiedades anti-erosivas a la superficie y de reducción de absorción de agua.

Ya que el proceso de fraguado de un cemento está controlado cinéticamente por reacciones donde la etapa lenta es la de nucleación y crecimiento, la rápida generación en superficie de los núcleos de los hidratos responsables del fraguado se propaga hacia el interior del sistema de mortero u hormigón.

Las superficies así obtenidas son más duras y lisas; pueden ser utilizadas a las dos horas de aplicado si la base ya posee resistencia adquirida, y se logra el máximo de resistencia superficial a los 7 días.

Como se puede apreciar, el ión  $\text{Li}^+$  aportado por sales solubles o parcialmente solubles en una mezcla cementícea, brinda soluciones técnicas a la industria de la construcción civil tanto en lo referente a reacciones que producen expansiones nocivas si el cemento posee mucho álcali en presencia de áridos fácilmente atacables, como en terminaciones superficiales donde se requiere buen acabado, resistencia a la erosión o poca permeabilidad al agua. En este último caso, el ión  $\text{Li}^+$  asociado a soluciones coloidales de sílice aporta una propiedad extra.

### **3. Cementos de alta alúmina y sales de litio**

Los cementos de alta alúmina al igual que los tipos Portland, son materiales inorgánicos sintéticos molidos como polvo fino, que al reaccionar con el agua presentan fraguado hidráulico. Pero la diferencia fundamental es que sus fases activas principales no son silicatos de calcio, sino aluminatos de calcio. La fase buscada mayoritariamente en los cementos de este tipo, es el aluminato monocálcico ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ ) –CA en la terminología descrita en la Secc.2, mientras que pueden estar presentes los aluminatos cálcicos  $\text{CA}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ , y en mucha menor cantidad algún otro, como por ejemplo fases con sílice y hierro para los cementos de menor calidad.

Este tipo de cementos desarrolla su máxima capacidad de fraguado dentro de las 24 horas de puesto en contacto con el agua, mientras que la ocurrencia del

endurecimiento sucede a las pocas horas, dependiendo esto último de la temperatura del sistema.

Los cementos de alta alúmina se usan principalmente para elaborar morteros y hormigones refractarios, utilizando para ello granos o áridos con características refractarias también, compatibles con la composición del cemento. La mejor propiedad de este material es que no sufre cambios volumétricos importantes durante el calentamiento o enfriamiento como sí lo hace el cemento tipo Portland. Por otra parte, oportunamente adicionado con sílice activa nanoscópica y utilizando granulometrías controladas, permite que se puedan elaborar hormigones refractarios con tenores de cemento del orden del 2%, denominados “hormigones de ultrabajocemento”.

Se busca fundamentalmente que los cementos de alta alúmina posean CA como fase mayoritaria y  $CA_2$  como segunda, tratando de evitar las fases más ricas en calcio, como lo son  $C_{12}A_7$  y  $C_3A$ , ya que éstas son las que generan un endurecimiento más rápido que el habitual.

La química de la reacción del fraguado es compleja al igual que la del Portland y controlada también por mecanismos de nucleación y crecimiento, pero en este caso acentuada por la diferencia de caminos que puede seguir según si el proceso ocurre a baja temperatura, (aproximadamente menos de 20 °C) o con temperaturas de entorno superiores a ésta.

El proceso de fraguado consiste en la generación de iones aluminio y iones calcio solvatados, que se inicia formando un sistema de geles de alta viscosidad y extremadamente sobresaturado. Al comenzar a desestabilizarse los geles por su extrema sobresaturación, comienzan a formar núcleos de material hidratado que al crecer forman una red entrecruzada de material solvatado, Este proceso conduce al endurecimiento y posterior fraguado. Cuando el sistema saturado es muy rico en iones calcio en relación con los iones aluminio, la reacción ocurre con mayor velocidad. Esto concuerda con lo previamente mencionado acerca de la mayor velocidad de fraguado de las fases con mayor contenido en calcio.

En forma simplificada se puede decir que a baja temperatura, la fase CA en presencia de agua hidrata y conduce a la fase metaestable  $CAH_{10}$ , la que con el transcurso del tiempo y temperatura se descompone formando las fases estables  $C_3AH_6$  y  $AH_3$ . Esto último ocurre con cambio estructural asociado a un cambio de volumen importante, lo que debilita la resistencia del material. Esta reacción llamada “conversión” es lo que limita su utilización para uso estructural en construcciones civiles. Si en cambio la reacción ocurre a temperaturas superiores a los 20 °C, el sistema evoluciona casi en forma instantánea hacia la fase estable. Es decir que el  $C_3AH_6$  aparece casi completamente antes de que el sistema endurezca, lo que hace que aunque el sistema no sea tan fuerte como si hubiera hidratado a  $CAH_{10}$ , al no haber tensiones generadas luego del endurecimiento, el sistema se estabiliza sin una posterior conversión manteniendo su resistencia mecánica estable en el tiempo.

El agregado de sales de litio a pastas de cemento de alta alúmina, morteros u hormigones provoca la aceleración del fraguado. En variada bibliografía se menciona a las sales de litio como acelerantes de este tipo de mezclas en donde el cemento de alta alúmina es el formador de la matriz [26-29].

Generalmente, para acelerar el fraguado se utiliza entre un 0,1 a 0,5 % sobre el peso de cemento sales como:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCl}$  ó  $\text{LiNO}_3$ , aunque lo más común es el carbonato pues es el que mejor puede moderar la cinética de hidratación. Con el  $\text{LiOH}$  el sistema se hace bastante incontrolable por su alta velocidad, aunque a veces tiene sus ventajas, por ejemplo cuando se requiere su aplicación en zonas muy frías. La dosificación de la sal de litio debe ser muy controlada ya que de no ser así puede observarse un fraguado “flash”.

Los mecanismos químicos a través de los cuales actúa en su carácter de acelerador no están aún bien comprendidos, aunque sí se sabe que las fases que se forman en un fraguado con y sin catalizador, son distintas. Se ha notado que con acelerador de litio se desarrollan nítidamente las fases  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y  $\text{AH}_3$  en forma predominante, y poco o casi nada de  $\text{CAH}_{10}$  aún a temperaturas controladas, observándose además presencia de aluminatos de litio hidratados.

Esta observación podría interpretarse como que las sales de litio desestabilizan los sistemas sol-gel de aluminatos cálcicos, acelerando la formación de precipitados de aluminatos de litio hidratados. Esto genera una notoria baja en la viscosidad de la fase fluida, así como también un enriquecimiento relativo en iones calcio en relación a los de aluminio. Como consecuencia de esto, se acelera el transporte de iones para las reacciones de nucleación y crecimiento de los hidratos de aluminatos de calcio. Esto se suma a lo ya mencionado cuando se explicó que los aluminatos más ricos en calcio fraguan más rápido que los menos ricos, concordando en ambos casos en que la relación iones  $\text{Ca}^{+2}/\text{Al}^{+3}$  sería la responsable de la cinética del fraguado en este tipo de cementos.

En la confección de materiales refractarios preformados, y otros que requieren de la técnica de moldeo de hormigones para su elaboración, el uso de aceleradores como las sales de litio es de suma importancia, ya que no solo aceleran los tiempos entre moldeo y desmolde, sino que hacen que el productor requiera menor cantidad de moldes. Por otra parte, también permiten compatibilizar tiempos de producción semejantes entre verano e invierno, regulando el uso del acelerador. En el caso de los materiales refractarios, el hecho de que las fases formadas durante el fraguado con o sin litio sean diferentes no afecta finalmente al producto terminado en servicio, ya que cuando el mismo entra en el rango de las temperaturas de sinterización de los componentes del hormigón, ya han desaparecido todos los hidratos que se habían formado durante el fraguado y ha comenzado a formarse la liga cerámica. Cuando el material entra en servicio, la pequeña cantidad de litio adicionada no afecta sus propiedades térmicas.

#### 4. Litio en cerámicos dentales

Todos los sistemas cerámicos para aplicaciones dentales investigados en años recientes se orientaron a la búsqueda de materiales que tuvieran no sólo propiedades mecánicas, sino también características de color adecuadas para su empleo a esos fines [30]. El disilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_5$ ) es uno de esos sistemas cerámicos actualmente utilizado en restauración dental, especialmente para la construcción de coronas, puentes y carillas, debido a que su color es muy similar al del diente natural y a sus excelentes propiedades mecánicas [30,31].

Sin embargo, desde el punto de vista químico la fase binaria  $\text{Li}_2\text{SiO}_5$  presenta algunos problemas de estabilidad, lo que ha llevado a preparar compuestos cerámicos no estequiométricos multi-componentes para mejorar su estabilidad química. Así por ejemplo la adición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$  a la composición estequiométrica demostró un claro efecto estabilizante. Experiencias posteriores demostraron que también el agregado de otros óxidos como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$  o  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  tenía el mismo efecto positivo [31,32]. En la actualidad estos agregados son los que diferencian a los diferentes disilicatos de litio ofrecidos comercialmente.

El producto está siendo utilizado no solo para elaborar coronas dentales cerámicas, sino también para recubrimientos con este material sobre coronas cerámicas convencionales o de zirconia. En el caso de que todo el cuerpo de la corona sea cerámico, se utiliza una cerámica vítrea reforzada que contiene entre 60 y 65 % de cristales de disilicato de litio [33].

Existen ya materiales comerciales y centros odontológicos que promocionan su utilización [34-36], mostrando información técnica que avala sus ventajas frente a las porcelanas convencionales en cuanto a coloración, resistencia mecánica y otras.

Así, para coronas anatómicas individuales monolíticas el disilicato de litio es más durable que otras cerámicas de recubrimiento, incluyendo los sistemas de zirconia. Un estudio reciente sobre durabilidad a la fatiga muestra que la cerámica de recubrimiento de un sistema de zirconia es mucho más susceptible a la fractura de los movimientos de masticación y otros movimientos bucales en comparación con disilicato de litio monolítico.

El disilicato de litio es un material cerámico que posee una resistencia a la flexión de 360 a 400 MPa, mientras que los materiales de porcelana utilizados en recubrimientos de coronas de zirconia tienen una resistencia a la flexión de 80 a 110 MPa.

#### 5. Litio en vidrios de sílice

Como se mencionó oportunamente, los vidrios de sílice generalmente son formados por una matriz de tetraedros de sílice en la cual se encuentran embebidos los átomos de aluminio y demás metales (alcalinos, alcalinos térreos y metales de

transición). Los vidriados o esmaltes cerámicos han sido y son empleados como recubrimientos vítreos estético-tecnológico desde hace siglos. Del mismo modo los vidrios de sílice tienen las más diversas aplicaciones en manufactura de uso masivo con ejemplos tales como los envases de bebidas y los vidrios planos de ventana o en la industria automotriz y son sin lugar a duda una familia de materiales que han permitido un sinnúmero de aplicaciones y usos que marcan el devenir de la vida cotidiana. Además de estas aplicaciones los vidrios son empleados en equipamiento de media y elevada tecnología tales como luminarias, pantallas, y demás aplicaciones de alta tecnología, como aplicaciones ópticas específicas.

Los méritos tecnológicos de los vidrios comprenden su inercia química, su resistencia mecánica y su interacción con la luz visible. Sin embargo la fragilidad y poca resistencia al impacto pueden ser alguno de sus desventajas. Debido al carácter covalente de los enlaces químicos dentro de los vidrios de sílice se destaca su baja conductividad, tanto térmica como eléctrica.

Como todo material las propiedades y comportamiento de los vidrios se encuentran fuertemente ligados a su procesamiento, es decir a su formulación y a sus ciclos térmicos. Estos comprenden fusiones a elevadas temperaturas, mayor a los 1500 °C, seguidas de prolongados mantenimientos a temperaturas intermedias para liberar las tensiones térmicas debidas a su baja conductividad térmica y al desacoplamiento de las dilataciones.

Respecto a la formulación de los mismos, la incorporación de cationes de litio en la composición de vidrios resulta en particulares comportamientos tanto durante el procesamiento como en las propiedades finales de interés tecnológico. Se destaca la disminución del punto de fusión y la viscosidad de los vidrios durante los tratamientos térmicos, así como la menor dilatación térmica de los vidrios con adición de litio. Esto conlleva un marcado beneficio en términos energéticos y de durabilidad de las instalaciones industriales.

Por otro lado, el litio tiende a favorecer la devitrificación (o cristalización) de los vidrios de sílice, formándose en el seno del material cristales de aluminatos y silicoaluminatos de litio. Esto ha promovido su utilización en los conocidos vitro-cerámicos recristalizados, con excelentes performances termomecánicas, que han permitido aplicaciones en utensilios de cocina y cocinas eléctricas, con la esperable modificación de la transparencia.

Asimismo, el pequeño radio iónico y el elevado potencial de ionización del litio hacen que su relativa movilidad dentro de los vidrios de sílice sea algo mayor en comparación al sodio y al potasio, resultando en menores constantes dieléctricas [37].

Por último, la relativa insolubilidad del disilicato de litio en los vidrios resulta en una elevada tendencia a formar fases amorfas inmiscibles e incluso cristalizarse y formar micro o nanocristales. Un aspecto de interés es que mediante la aplicación de radiaciones externas (Rayos X o UV) puede favorecerse la formación de estas micro o

nano gotas inmiscibles y/o micro-cristales, lo cual permite, mediante la irradiación selectiva de los vidrios de estas características, generar dibujos o patrones con elevada precisión. Esta fotosensibilidad de los vidrios de sílice con adición de litio ha sido explotada en muchas aplicaciones ópticas y electrónicas, donde se destacan los vidrios para lentes solares y máscaras para soldadores con comportamientos destacables [38].

## REFERENCIAS

- [1] W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, 1960.
- [2] W.M. Carty & U. Senapati, *J. Amer. Ceram. Soc.* **81**, 3 (1998).
- [3] N.E. Quaranta, R.E. Caligaris, M.G. Caligaris, E.R. Benavidez & H.A. López, *Internat. Ceram. Rev.* **50**, 244 (2001).
- [4] C. Merivale, *Ceram. Engin. Scien. Proceed.* **24**, 211 (2009).
- [5] J. Kusnik & K.W. Terry, *Mater. Scien. Forum* **34**, 931 (1988).
- [6] I.M. Low, P.M. Suherman & P.N. Phillips, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 982 (1997).
- [7] D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes & J.M.F. Ferreira, *J. Europ. Ceram. Soc.* **26**, 1131 (2006).
- [8] A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi & E. Rambaldi, *J. Europ. Ceram. Soc.* **27**, 1875 (2007).
- [9] M. Oberžan, J. Holc, M. Buh, D. Kuščer, I. Lavrač & M. Kosec, *J. Europ. Ceram. Soc.* **29**, 2143 (2009).
- [10] S.R. Bragança, H.C.M. Lengler & C.P. Bergmann, *Adv. Appl. Ceram.* **110**, 293 (2011).
- [11] M.F. Serra, M. Picicco, E. Moyas, G. Suárez, E.F. Aglietti & N.M. Rendtorff, *Proced. Mater. Sci.* **1**, 397 (2012).
- [12] S.M. Na & S.J. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.* **50**, 127 (2013).
- [13] T. Aydin & A. Kara, *J. Ceram. Process. Res.* **15**, 486 (2014).
- [14] L.A. Carus & S.R. Bragança, *Mater. Res.* **16**, 1398 (2013).
- [15] S.P. Rodtsevich, & S.Y. Eliseev, *Glass Ceram.* **60**, 23 (2003).
- [16] D.W.G.X.B. Qifu, *China Ceram. Indust.* **4**, 003 (2007).
- [17] F.C. Serbena, V.O. Soares, O. Peitl, H. Pinto, R. Muccillo & E.D. Zanotto, *J. Amer. Ceram. Soc.* **94**, 1206 (2011).
- [18] Y.L. Tian, X.L. Guo, J. Zhang, Y.L. Shao & S.B. Sun, *Glass & Enamel* **4**, 002 (2012).
- [19] M.F. Serra, M.S. Conconi, G. Suarez, E.F. Aglietti & N.M. Rendtorff, *Cerámica* **59**, 254 (2013).
- [20] A.N. Timoshevskii, M.G. Ktalkherman, V.A. Emel'kin, B.A. Pozdnyakov & A.P. Zamyatin, *High Temperat.* **46**, 414 (2008).
- [21] M.A. Morales & K. Martínez-Sáez, *Reacción Alcali Agregado*, Tesis presentada a la Universidad Católica Santo Toribio de Mogrovejo (Perú), Escuela Profesional de Ingeniería Civil y Ambiental, 22. 08. 2012.
- [22] UTN Regional Santa Fe. Cátedra de Tecnología del Hormigón Unidad 5. Aditivos químicos para hormigones.
- [23] D. Falcone & C. A. Milanesi. *Actas del Seminario Iberoamericano sobre diseño prestacional para durabilidad de estructuras de hormigón armado.*