

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
Facultad de Ciencias



TESIS DOCTORAL

**Vitrocerámicos con bajo coeficiente de expansión térmica
obtenidos por sinterización con cristalización concurrente en
partículas vítreas de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$.**

**Low Thermal Expansion Glass Ceramics by sintering and
concurrent crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ glass particles.**

Memoria presentada por:

CARLOS GUILLERMO PAUCAR ALVAREZ

Para optar al grado de:

Doctor en Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de Madrid

Bajo la dirección de:

Dra. Alicia Durán Carrera ^a
Dr. Edgar Dutra Zanotto ^b

^aInstituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España

^bUniversidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de
Materiais, LaMaV - Laboratório de Materiais Vítreos

2016



Instituto de
Cerámica y Vidrio



Esta investigación se desarrolló en el marco de los proyectos CYTED (**Red VIII-E) Red Iberoamericana sobre Ciencia y Tecnología de Materiales Vítreos** y VIII-10. *Nucleación de fases metaestables en vidrios y biovitrocerámicos*, en los cuales participaron centros de Argentina, Bolivia, Brasil, Colombia, Cuba, España , México, Portugal y Venezuela.

A mis padres, familia y amigos.

Agradecimientos:

- En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a la Doctora Alicia Durán Carrera por su confianza, constante apoyo, perseverancia, interés y ejecución de esta tesis.
- En un segundo y muy próximo lugar, quiero mostrar mi gratitud al Dr. Edgar Dutra Zanotto por las facilidades que me dieron cuando realicé diferentes visitas a sus instalaciones científicas en Sao Carlos- Brasil, donde me recibieron con motivación y apoyo desde la perspicacia científica y la riqueza cultural.
- Mi agradecimiento al personal del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC y a el laboratorio de Materiales Vítreos de la Universidad Federal de Sao Carlos en Brasil, por las facilidades que he recibido para realizar el trabajo experimental en las instalaciones de estas excelentes instituciones
- Valoro altamente el permanente apoyo de la Universidad Nacional de Colombia al respaldar este proyecto, y en especial deseo expresar mi gratitud a la Dra. Claudia García por la dedicación, aliento y apoyo que ha prestado a mi tesis a lo largo de este ultimo periodo de consolidación del texto final.
- Agradezco a los laboratorios y dependencias que apoyaron este proyecto en la etapa de caracterización en técnicas de análisis químicos, espectroscopia, difracción de Rayos X, viscosidad, microscopía electrónica, distribución de tamaño de partícula, ensayos térmicos , dilatométricos y pruebas mecánicas que permitieron la ejecución de esta Tesis.
- Quiero agradecer a los compañeros e investigadores de Universidad Autonoma de Madrid y también a los colegas de la Universidad Federal de Sao Carlos en Brasil con los que inicié esta aventura y gracias a su compañía generaron nuevo conocimiento en un ambiente agradable y una colaboración científica ejemplar.
- Un especial reconocimiento al Doctor Miguel Prado del Departamento Materiales Nucleares, en Centro Atómico Bariloche (CAB) de Argentina quien me enseñó los modelos y aplicaciones de la teoría de sinterización con cristalización concurrente.
- No quiero olvidarme de mi familia y amigos, mis verdaderos compañeros de ruta a los que intento devolver algo de su inestimable afecto cada día. Por último, un agradecimiento muy especial a mi esposa e hijas, por su compañía y su ayuda durante estos años, sus consejos, su comprensión y su constante sonrisa.
- Finalmente dedico este texto a todos los que me han enseñado a aprender.

Tabla de contenidos

1	INTRODUCCION	3
1.1	OBJETIVOS.....	3
2	ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	7
2.1	MATERIALES VITROCERÁMICOS DE $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$	7
2.2	OBTENCIÓN DE MATERIALES VITROCERÁMICOS.....	12
2.3	TEORÍA GENERAL DE TRANSFORMACIÓN DE FASES	18
2.4	PROCESOS DE SINTERIZACIÓN	22
2.5	MODELOS DE SINTERIZACIÓN	26
2.5.1	Modelo de Frenkel.....	27
2.5.2	El modelo de Mackenzie -Shuttleworth [2].....	28
2.5.3	El modelo de Scherer [3].....	29
2.5.4	Modelo de Clusters	29
2.5.5	Sinterización isotérmica con cristalización concurrente.....	32
2.5.6	La sinterización isotérmica con cristalización coexistente:	32
2.5.7	Sinterización no isotérmica con cristalización concurrente:	33
2.5.8	La cristalización hacia el volumen de la partícula vítrea:	35
2.6	REFERENCIAS.....	35
3	EXPERIMENTAL	47
3.1	VIDRIOS CONFORMADOS POR FUSIÓN	47
3.1.1	Formulación de los vidrios.....	47
3.1.2	Fusión y recocido.....	49
3.2	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS POR RUTA QUÍMICA.....	49
3.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.....	50
3.3.1	Densidad.....	50
3.3.2	Viscosidad	50
3.3.3	Difracción de rayos X.....	51
3.3.4	Espectroscopia de FTIR y Raman.....	51
3.4	PROCESOS DE CRISTALIZACIÓN	52
3.4.1	Cinética de crecimiento de cristales	52
3.4.2	Microscopía Electrónica de Barrido	53
3.4.3	Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), térmico-diferencial y termogravimétrico (DTA/TG).....	53

3.5	OBTENCIÓN DE POLVOS FINOS	53
3.6	PROCESO DE SINTERIZACIÓN	54
3.6.1	Microscopía de calefacción.....	54
3.6.2	Dilatometría.....	54
3.6.3	Propiedades mecánicas.....	54
3.7	REFERENCIAS.....	56
4	RESULTADOS.....	61
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS DE PARTIDA.....	61
4.1.1	Densidad.....	61
4.1.2	Viscosidad, flujo viscoso y relajación estructural.....	61
4.1.4	Análisis estructural por DRX.....	65
4.1.5	Espectroscopia FTIR y RAMAN.....	66
4.1.6	Conclusiones parciales.....	68
4.2	PROCESOS DE CRISTALIZACIÓN	68
4.2.1	Morfología de los cristales.....	68
4.2.2	Evolución de los grupos funcionales	75
4.2.3	Efecto del tamaño de partícula en la cristalización.....	79
4.2.4	Efecto de la velocidad de calentamiento	80
4.2.5	Mecanismos de cristalización y velocidades de calentamiento	81
4.2.6.	Estabilidad térmica.....	83
4.2.7	Conclusiones parciales	89
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS VITROCERÁMICOS	90
4.3.1	Fracción cristalizada.....	90
4.3.2	Orden de cristalización	93
4.3.3	Conclusiones parciales.....	996
4.4	PROCESOS DE SINTERIZACIÓN	96
4.4.1	Tamaño de partícula	96
4.4.2	Sinterización isotérmica.....	99
4.4.3	Sinterización no isotérmica.....	103
4.4.4.	Conclusiones parciales.....	106
4.5	SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS DE SINTERIZACIÓN.	107
4.5.1	Simulación de la sinterización isotérmica	108
4.5.2	Simulación no isotérmica	111
4.5.3	Conclusiones parciales.....	113
4.6	PROPIEDADES DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS	113
4.6.1	Propiedades Dilatómetricas	115
4.6.2	Propiedades Mecánicas.....	116
4.6.3	Conclusiones parciales.....	119
4.7	REFERENCIAS.....	119
5.	CONCLUSIONES GENERALES.....	133
ANEXO 1. PRODUCCIÓN ACADÉMICA ASOCIADA A ESTE TRABAJO.....		140

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Diagrama ternario para el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	9
Figura 2-2. Estructura tipo beta cuarzo del aluminosilicato de litio, modificada de Lichtenstein (1998).	10
Figura 2-3 Diagrama seudo binario para el sistema LAS.....	11
Figura 4-1. Curva de Viscosidad en función de la temperatura para los vidrios obtenidos por fusión.....	62
Figura 4-2. Dependencia de la viscosidad con el inverso de la temperatura para las muestras obtenidas por fusión.....	63
Figura 4-3 Energía de activación del flujo viscoso y relajación estructural en función del contenido de SiO_2	64
Figura 4-4 Difractogramas de rayos X de las composiciones obtenidas por ruta química. a) LAS2F, b) LASVF, c) LAS4F, d) LAS6F y e) LAS8F	65
Figura 4-5 Difractogramas de rayos X de las composiciones obtenidas por fusión a) LAS2, b) LASV, c) LASZP, d) LASZ, e) LAS4 y f) LASO	65
Figura 4-6: Espectro FTIR de las muestras de LAS2F, LAVF y LAS4F obtenidas por ruta química	66
Figura 4-7 a) Espectro FTIR de las muestras de LAS2, LASV, LASZ y LAS4 obtenidas por fusión. b) Espectros RAMAN de las muestras de LAS2, LASV, LAS4 y LAS6 obtenidas por ruta de fusión.	67
Figura 4-8. Fotomicrografías obtenidas por Microscopía óptica del vidrio LAS2 obtenido por fusión luego de ser tratado a 600°C durante a) 10 minutos, b) 20 minutos y c) d) 50 minutos. ...	69
Figura 4-9. Fotomicrografías logradas en microscopía electrónica de barrido de la muestra LAS2 en su evolución cristalina a) 540°C durante 30 minutos, b) 575°C durante 15 minutos, c) 615°C durante 25 minutos y d) a 1200°C durante 64 minutos.....	70
Figura 4-10 . Difractogramas de rayos X de los geles obtenidos por ruta química calcinados a 480°C y tratados térmicamente a 1050°C durante una hora.	71
Figura 4-11. Difractogramas de rayos X de los vidrios obtenidos por fusión sin tratamiento térmico y tratados a 1050°C durante una hora.	72
Figura 4-12. Difractogramas de rayos X de muestras de composición LAS2 tratadas térmicamente a temperaturas entre 540 y 1250°C durante 60 minutos	73
Figura 4-13. Difractogramas de rayos X de la muestra LAS2 tratada a 620°C durante a) 30, b) 60, c) 120 y d) 420 minutos.	74
Figura 4-14 Difractogramas de rayos X de muestras de composición LAS4 luego de tratamientos térmicos a 600°C , 750°C , 850°C , 1050°C y 1250°C durante 60 minutos.....	74
Figura 4-15. Espectros FTIR de las composiciones preparadas por ruta química y tratadas térmicamente entre 480°C y 1200°C . a) LAS2F, b) LASVF y c) LAS4F, durante una hora	76
Figura 4-16. a) Espectro FTIR de vidrios obtenidos por fusión tratados a 1050°C . b) Espectro Raman de vidrios obtenidos por fusión tratados a 1050°C	78
Figura 4-17. . Fases cristalinas indexadas luego del tratamiento térmico de los vidrios según su proporción estequiometría de sílice.	79
Figura 4-18. Análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC para diferentes granulometría de la muestra LASZP	80
Figura 4-19. Variación del máximo exotérmico de cristalización para una muestra de vidrio tipo LAS2 evaluado a velocidades de calentamiento de 4, 8, 10 y $12^\circ\text{C}/\text{min}$	81
Figura 4-20. Temperaturas de cristalización en los polvos vítreos obtenidos por fusión.....	82
Figura 4-21. Estabilidad térmica (T_c-T_g) para las diferentes composiciones estudiadas	82
Figura 4-22. Velocidades de crecimiento de cristales en función de la temperatura para las composiciones obtenidas por fusión.....	84
Figura 4-23. Energía aparente de activación para la cristalización.....	85
Figura 4-24. Velocidades de crecimiento de cristales en función de la temperatura a partir de análisis térmico DSC.	86

Figura 4-25. Fracciones transformadas en función del tiempo (0 a 5000 segundos) a temperaturas constantes (550 a 800°C) para las muestras obtenidas por fusión. a) LAS2, b) LASV, c) LASZ, d) LASZP, e) LAS4 y f) LASO.....	87
Figura 4-26. Gráfica de $\ln(\ln(1-x)^{-1})$ versus $\ln(t)$, para el cálculo del coeficiente de Avrami n , obtenido de la pendiente de la recta.....	88
Figura 4-27. Fracción cristalizada en función de la temperatura para los vidrios obtenidos por fusión.....	90
Figura 4-28. Fracción cristalizada en función de la velocidad de calentamiento en vidrios obtenidos por síntesis química.....	91
Figura 4-29. Comparación de la fracción cristalizada a una misma velocidad de calentamiento en los vidrios obtenidos por a) fusión, b) modificado y c) ruta química.....	92
Figura 4-30. Comparación de la fracción cristalizada a una misma velocidad de calentamiento en compuestos obtenidos por fusión y ruta química. a) LAS2F, LAS2; b) LASVF, LASV; c) LAS4F, LAS4; d) LASOF, LASO.....	93
Figura 4-31. Determinación gráfica del orden de cristalización de acuerdo a los parámetros de Avrami.....	95
Figura 4-32. Distribución tamaño de partículas obtenidas por a) fusión y molienda, b) fusión con molienda y tamizado (22 μm) y c) ruta química.....	97
Figura 4-33. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de las muestras obtenidas por ruta química a) LAS2F b) LASVF y c) LAS4F.....	98
Figura 4-34. Comparación de la densificación para las muestras preparadas por ruta química a diferentes temperaturas y tiempo de tratamiento isotérmico. a) LAS2F b) LASVF, c) LAS4F y d) Comparación de la densificación para las tres muestras a 1200°C.....	99
Figura 4-35. Comparación de la densificación para las muestras preparadas por fusión a diferentes temperaturas y tiempo de tratamiento isotérmico. a) LAS2 b) LASZP, c) LAS4F y d) Comparación de la densificación para las tres composiciones a 1250°C.....	101
Figura 4-36. Variación del valor máximo de densificación en función de la temperatura obtenido para las muestras obtenidas por fusión a diferentes temperaturas de tratamiento isotérmico.....	102
Figura 4-37. Densificación no isotérmica de los vidrios a) obtenidas por fusión b) obtenidos por ruta química. c) y d) comparación de la densificación en muestras obtenidas por ambas rutas.....	103
Figura 4-38. Gráfica de $\ln(d-d_0)/(1-d_0)$ versus $1000/K$ para las muestras obtenidas por ruta de fusión.....	104
Figura 4-39. Comparación de las temperaturas de sinterización TS y cristalización TC. a) LAS2 b) LASV, c) LASZP, d) LAS4 e) LASO, f) LAS2F, g) LASVF h) LAS4F.....	105
Figura 4-40. Comparación de las temperaturas de contracción dilatométrica TS con respecto a los picos máximos de cristalización TP para las composiciones obtenidas por fusión.....	106
Figura 4-41. Crecimiento irregular en la cristalización catalizada en la superficie de grandes partículas.....	108
Figura 4-42. Control microestructural de sinterización con reducción de partículas en procesos isotérmicos de sistemas LAS2 (a,b, y c) y LASZP (d, e y f).....	109
Figura 4-43. Simulaciones isotérmicas con el modelo de cluster para las composiciones a) LAS2, b) LASV, c) LASZP, d) LAS4, e) LASO y f) comparación de todas las composiciones a 800 °C.....	110
Figura 4-44. Simulaciones no isotérmicas con el modelo de cluster para las composiciones a) LAS2, b) LASV, c) LASZP, d) LAS4, e) LASO y f) comparación de todas las composiciones.....	112
Figura 4-45. Dilatación térmica a) vidrios obtenidos por fusión y b) materiales sinterizados a 1050 °C en partículas vítreas de la misma composición.....	114
Figura 4-46. Valores del coeficiente de dilatación alfa en relación a la concentración molar de SiO ₂ en las muestras LAS obtenidas por fusión a) vidrio puro y b) sinterizados a 1050 °C.....	116
Figura 4-47. Fotomicrografías de las zonas de indentación de las muestras estudiadas indentadas con diferentes fuerzas.....	117
Figura 4-48. Valores de tenacidad a la fractura calculados a partir de las dimensiones de las grietas detectadas en la superficie de las muestras.....	118

LISTA DE TABLAS

- Tabla 2-1. Constantes de Avrami para los diferentes tipos de cristalización 22
- Tabla 3-1 . Nomenclatura y Composición molar de los vidrios conformados por fusión 47
- Tabla 3-2. Composición de los compuestos sintetizados 49
- Tabla 3-3. Puntos fijos de viscosidad 51
- Tabla 3-4. Intervalos de Temperatura y tiempo de tratamiento térmico para las diferentes muestras de vidrio. 52
- Tabla 4-1. Densidades de los vidrios obtenidos por fusión 61
- Tabla 4-2 Constantes para la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman(VFT) en las composiciones evaluadas. 61
- Tabla 4-3. Fases cristalinas presentes en los vidrios obtenidos por fusión después de tratarlos térmicamente a 1050°C durante una hora. 71
- Tabla 4-4. Fases cristalinas presentes en los vidrios obtenidos por fusión después de tratarlos térmicamente a 1050°C durante una hora 72
- Tabla 4-5 Parámetro de estabilidad térmica S para las formulaciones obtenidas por fusión. 83
- Tabla 4-6. Tamaños de partículas obtenidas por síntesis química y por molienda 98
- Tabla 4-7.Promedios de los tamaños de partículas determinados por microscopia electrónica de transmisión en las partículas obtenidas por síntesis química. 98
- Tabla 4-8. Parámetros experimentales utilizados para la simulación 107
- Tabla 4-9. Valores del coeficiente de dilatación lineal α (200 °C-500 °C) para los vidrios y los materiales sinterizados. 115
- Tabla 4-10. Valores de densidad y tenacidad a la fractura calculados de acuerdo con los valores de longitud de las grietas observadas en las muestras 118

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1 INTRODUCCION

Los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ (LAS) han recibido gran atención industrial y académica debido a su bajo coeficiente de expansión térmica (CTE), alta resistencia a la fractura cuando sufren cambios bruscos de temperatura y por su conductividad unidimensional de los iones de Li^+ [1-4]. Las fases cristalinas en estos vitrocerámicos consisten de soluciones sólidas metaestables en las estructuras tipo beta cuarzo (hexagonal) y Keatita (tetragonal) [5-7]. La combinación microestructural de estas fases cristalinas, que se obtiene mediante un proceso controlado de precipitación, permite diseñar vitrocerámicos y materiales compuestos con alta resistencia al choque térmico, buena resistencia química, alta transparencia y mejores propiedades mecánicas respecto al vidrio de la misma composición [8, 9].

1.1 OBJETIVOS

En la presente tesis, el objetivo general de la investigación fue conformar materiales vitrocerámicos con bajo coeficiente de dilatación térmica mediante procesos de sinterización en partículas vítreas del sistema de composición $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$.

Para alcanzar este objetivo general fue necesario:

- ✓ Obtener vidrios mediante fusión y ruta química, caracterizar sus propiedades y estudiar sus procesos de cristalización y sinterización.
- ✓ Obtener materiales vitrocerámicos mediante tratamientos térmicos partiendo de polvos vítreos obtenidos por fusión y por química húmeda.
- ✓ Caracterizar los procesos de cristalización en función de las diversas variables implicadas (Temperatura, tiempo, velocidad de calentamiento, tamaño de partícula, etc.)
- ✓ Evaluar la densificación y sinterización de micropartículas vítreas de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ en procesos con cristalización concurrente.
- ✓ Caracterizar las propiedades térmicas y estructurales de los vitrocerámicos obtenidos en relación a la cinética de sinterización con cristalización concurrente de vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$.

En el desarrollo del presente trabajo, se obtuvieron vidrios de composición química $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ con X entre 2 y 6, por fusión a partir de productos químicos de grado analítico. Dichos vidrios se sometieron a caracterización química, térmica y estructural, y se trataron isotérmicamente a diferentes temperaturas y tiempos. Posteriormente se estimaron, por medio de microscopía, las velocidades de crecimiento de cristales.

Con fines comparativos, mediante ruta química, se prepararon polvos micrométricos de la misma composición del material obtenido por fusión. Se evaluó una ruta

modificada para la obtención de materiales amorfos del sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ utilizando como precursores metal formiatos de litio y aluminio gelificados en medio acuoso en presencia de tetraetoxisilano. Las fases cristalinas desarrolladas fueron inducidas mediante un control estequiométrico y tratamientos térmicos apropiados. Los geles calcinados a temperaturas entre 120°C y 1200°C , se caracterizaron térmica, estructural y morfológicamente.

Los materiales obtenidos por ambas rutas fueron sometidos a estudios experimentales de cristalización y sinterización para obtener materiales con un bajo coeficiente de dilatación térmica. De este proceso se extrajeron los valores de la caracterización en cuanto a la distribución de tamaño de partículas, la temperatura de transición vítrea (T_g), la densidad en verde (ρ_0), la densidad del vidrio (ρ), la viscosidad ($\eta(T)$), la velocidad de crecimiento de los cristales ($U(t)$), el número total de sitios de nucleación de superficie por unidad de superficie (NS) y la densidad relativa de la muestra como función de la temperatura final ($\rho(T)$), necesarios para alimentar el proceso de simulación y modelación. Se realizaron simulaciones utilizando el modelo de Clusters y se verificó dicho modelo por medio de las variables experimentales obtenidas.

Finalmente, los materiales vitrocerámicos sinterizados se caracterizaron respecto a sus propiedades dilatométricas y mecánicas.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

2 ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

Los vitrocerámicos son materiales policristalinos formados por la nucleación y cristalización controlada de vidrios. El concepto de cristalización controlada de un vidrio implica la separación de una fase cristalina a partir de un vidrio base en la forma de pequeños cristales, donde el número de los cristales, su velocidad de crecimiento y su tamaño final están controlados por su tratamiento térmico. El proceso tradicional para obtenerlos, parte de un vidrio que se trata a temperaturas inferiores a las de su punto de fusión, para precipitar fases cristalinas de tipo cerámico finamente distribuidas dentro de una matriz vítrea. En el material amorfo inicial, la adición de agentes nucleantes tales como el TiO_2 y el ZrO_2 permiten controlar el tamaño y el porcentaje de fase cristalina durante el tratamiento térmico, tal como lo implementó el químico Stanley Donald Stookey quien desarrolló los primeros vitrocerámicos usados industrialmente [10-27].

Los vitrocerámicos presentan una combinación de propiedades que los hacen aplicables en la mayoría de las áreas de la ciencia y tecnología de los materiales. De acuerdo a la composición y a la microestructura es posible diseñar materiales con interés tecnológico, dadas sus propiedades químicas, térmicas, mecánicas, ópticas, fotosensibles, luminiscentes, biocompatibles, eléctricas y magnéticas, entre otras. Este cautivador campo en la ciencia de los materiales continúa avanzando hoy en día, y una de las razones principales de su continua evolución es el conocimiento de las técnicas de formación del vidrio y el manejo de su microestructura mediante procesos controlados de nucleación y cristalización [28-34].

2.1 MATERIALES VITROCERÁMICOS DE $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$

Los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ (LAS) han recibido gran atención industrial y académica debido a su bajo coeficiente de expansión térmica (CTE), una alta resistencia a la fractura cuando sufren cambios bruscos de temperatura y por su conductividad unidimensional de los iones de Li^+ [1-4]. Las fases cristalinas en estos vitrocerámicos consisten de soluciones sólidas metaestables en las estructuras tipo beta cuarzo (hexagonal) y Keatita (tetragonal) [5-7]. La combinación microestructural de estas fases cristalinas, que se obtiene mediante un proceso controlado de precipitación, permite diseñar vitrocerámicos y materiales compuestos con alta resistencia al choque térmico, además de poseer buena resistencia química, alta transparencia y mejoran las propiedades mecánicas respecto al vidrio de la misma composición [8, 9]. Dependiendo del campo de aplicación, el coeficiente de los LAS puede ser ajustado para un rango de temperatura específico. Por ejemplo, el intervalo de -20°C y 50°C es muy importante para los dispositivos ópticos de precisión, y el intervalo entre los 20°C y 700°C grados centígrados es muy importante para dispositivos usados en la transmisión del calor que eventualmente puedan sufrir cambios bruscos de temperatura [35, 36].

Tradicionalmente los vitrocerámicos tipo LAS, han sido fabricados por técnicas de nucleación y crecimiento de cristales bajo tratamientos térmicos controlados en vidrios [37-39]. Otro método de conformación de estos materiales involucra la sinterización de polvos vítreos, seguido por un proceso de cristalización a más alta temperatura [40-43]. Esto permite la reducción de las temperaturas de procesamiento y la conformación de piezas complejas usando la variedad de técnicas que ofrece el

procesamiento cerámico [44, 45]. La sinterización de polvos vítreos parte de un fundido que es enfriado a temperatura ambiente, el vidrio es entonces pulverizado y conformado por cualquiera de las técnicas que incluye prensado, colado, inyección, moldeo y rociado antes del tratamiento térmico final de sinterización y cristalización [46-54].

Existen muchas aplicaciones en las cuales los materiales vitrocerámicos tienen ventajas al ser producidos por la vía de la sinterización y cristalización controlada de los polvos de vidrio. Se puede citar como ejemplo, la producción de sustratos vitrocerámicos como intercambiadores de calor para circuitos de microelectrónica donde se exige una alta estabilidad dimensional [55]. Otro campo de aplicación consiste en obtener piezas monolíticas para usarlas como biomateriales en implantología humana o en odontología restaurativa donde también se busca obtener una alta resistencia a la flexión [56, 57]. Mediante esta ruta de sinterización se puede también conformar materiales compuestos con matriz cerámica [9, 58-61], y en todos los casos donde se requiere que el material final tenga baja porosidad y buena resistencia termomecánica mediante un control de la composición química, la distribución de los cristales y la microestructura final del material [62-64].

Durante los tratamientos térmicos con los cuales los compactos de partículas vítreas son transformados en piezas vitrocerámicas, puede ocurrir una competencia entre la sinterización y la cristalización [65-67]. La densidad final solo tiene valores cercanos a la densidad teórica del vidrio inicial, cuando la sinterización procede antes de la precipitación de las fases cristalinas. Debido a los intensos procesos de desvitrificación, algunas composiciones de polvos vítreos no sinterizan bien, porque la viscosidad aumenta de tal manera que frena la sinterización por flujo viscoso, y cuando esto ocurre se produce un material poroso y con una menor densidad de la deseada. Para mejorar las densidades de los vitrocerámicos que comienzan en forma temprana su desvitrificación, se propone controlar su cristalización aumentando el área superficial, modificar la tensión superficial y usar sistemas vítreos que tengan una cristalización de tipo heterogénea, debido a que su cristalización total sería menor que la de aquellos materiales que exhiben nucleación homogénea en el volumen [42, 43, 65, 68-72].

Cuando se preparan vitrocerámicos tipo $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot X\text{SiO}_2$ con composiciones estequiométricas ($X=2, 4, 6$), por la ruta de fusión y cristalización de vidrios, y sin la adición de agentes nucleantes, se producen intensos procesos de cristalización en la superficie, que son difíciles de controlar, generando vitrocerámicas con bajas propiedades mecánicas y limitan el rango de conformación de estos materiales a unos 700°C [73].

Los vitrocerámicos tipo LAS poseen fases cristalinas de aluminosilicato de litio que adoptan una conformación tridimensional de tectosilicatos formando polimorfos con tetraedros de aluminato unidos a las esquinas de tetraedros de silicato, y para equilibrar cargas, tetraedros de litio entran en los canales que generan estas estructuras. Según se muestra en el diagrama ternario de Burger [74] [12] para el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ de la figura 2.1, las fases cristalinas más importantes que se pueden desarrollar a partir de vidrios de este sistema son la eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), virgilita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), la espodumena ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), la ortoclasa de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) y la petalita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) [8, 75-79].

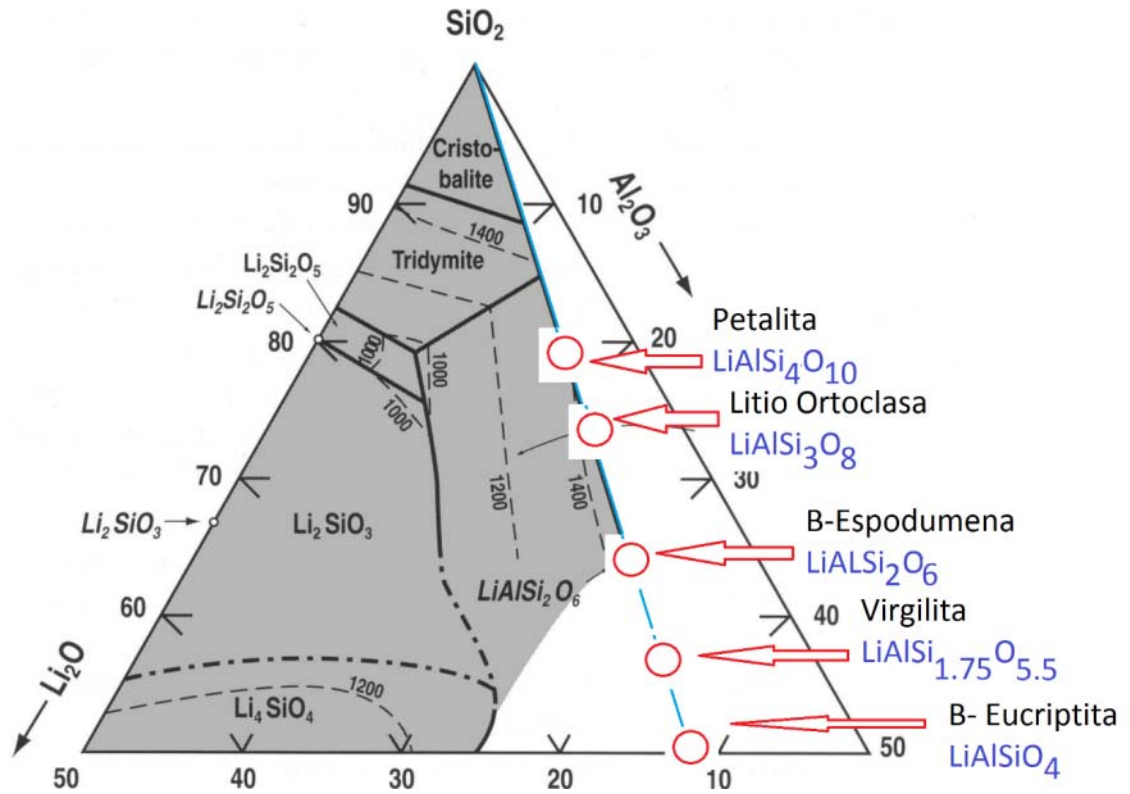


Figura 2-1 Diagrama ternario para el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

El bajo coeficiente de dilatación térmica de los vitrocerámicos tipo $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ (LAS) permite diseñar materiales con alta resistencia al choque térmico [80-84]. Así mismo, la conducción térmica de estos materiales es mucho mayor que la de los vidrios comunes de carácter industrial, haciéndolos más apropiados para ser utilizados en dispositivos que requieran una rápida transmisión del calor [85]. La resistencia química es otra propiedad importante de este tipo de vitrocerámicos [86], y su diseño se hace precipitando fases cristalinas que sean resistentes a un posible contacto ya sea con sustancias ácida o básicas. En estos materiales la transmisión de luz también es otro aspecto de particular importancia, en especial cuando se desea una alta transmisión en las regiones del infrarrojo cercano [36, 49, 87, 88]. A diferencia de la mayoría de los materiales cerámicos, estos vitrocerámicos pueden ser transparentes en especial cuando el tamaño de sus cristales no supera los 50 nanómetros y su fase cristalina principal es del tipo beta cuarzo la cual tiene un índice de refracción similar al del vidrio inicial.

Las estructuras de los aluminosilicatos de litio dentro de sus transformaciones provienen de fases metaestables asociadas a los polimorfos de la sílice los cuales incluyen el cuarzo, la tridimita y la cristobalita [89]. En el calentamiento de sílice pura se presenta la transformación polimórfica de cuarzo alfa a cuarzo beta, lo cual es útil para conformar materiales con baja dilatación térmica. Las estructuras de beta cuarzo no permanecen estables al reducir la temperatura y solo es posible obtener estructuras tipo alfa cuarzo. La presencia de aluminosilicatos de litio [90] ayuda a mantener estructuras metaestables tipo beta cuarzo y permite conformar materiales vitrocerámicos con bajos coeficientes de expansión térmica. Las estructuras alfa y beta del cuarzo presentan cadenas helicoidales de tetraedros de sílice alrededor del eje

hexagonal el cual es paralelo al eje C [91, 92]. Estas cadenas producen canales abiertos y generan un sistema cuyo coeficiente de expansión es de $15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para el cuarzo alfa y $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para el cuarzo Beta [93].

Burger en 1954 fue el primero en identificar que ciertos cristales de aluminosilicato estaban compuestos de cadenas tridimensionales de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , similares a la estructura cristalina de la sílice [94]. Estos aluminosilicatos fueron denominados "stuffed quartz" porque ellos podrían ser considerados como estructuras de sílice con "reemplazamientos" de iones de aluminio por silicio acompañados por una vacancia con presencia de otros cationes para preservar la neutralidad eléctrica como se muestra en la figura 2.2. Un amplio rango de composiciones de "stuffed quartz" pueden ser cristalizadas a partir de vidrios simples de aluminosilicatos modificados con cationes que sean capaces de llenar las cavidades de la estructura del beta cuarzo. Estos cationes incluyen litio, magnesio, zinc y en menor grado hierro y cobalto, cuyos compuestos producen soluciones sólidas las cuales puede ser estudiadas con una fórmula general $\text{Li}_{2-2(x+y)}\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ [12, 95].

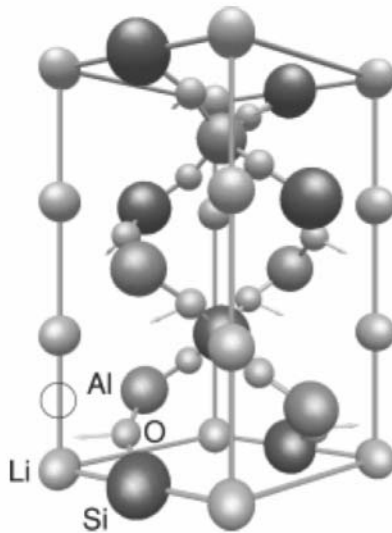


Figura 2-2. Estructura tipo beta cuarzo del aluminosilicato de litio, modificada de Lichtenstein (1998)

En la figura 2.3 se presenta un diagrama pseudo binario ($\text{LiAlO}_2\text{-SiO}_2$) entre la composición de la eucryptita $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ y la sílice SiO_2 [7, 22, 29]. En este diagrama de fases se observan las soluciones sólidas que son metaestables, tanto para la eucryptita que es una estructura derivada del beta cuarzo y la espodumena que es una estructura derivada de la keatita. Algunas zonas de estabilidad de este diagrama incluyen también polimorfos, los cuales son derivados de la cristobalita y la tridimita.

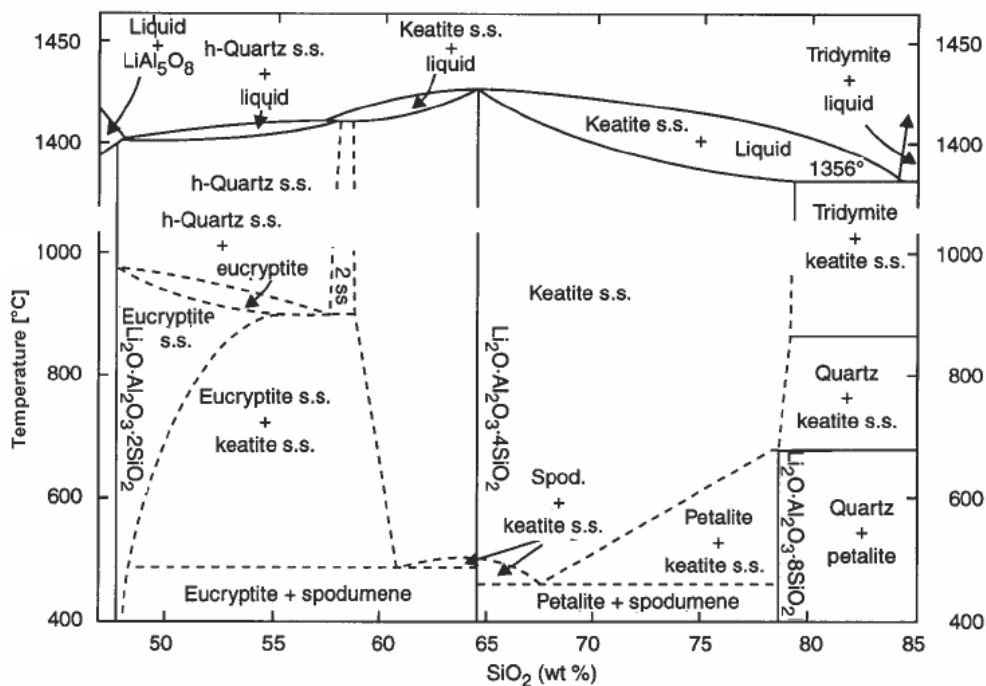


Figura 2-3 Diagrama pseudo binario para el sistema LAS

Aunque existe alguna confusión con respecto a la nomenclatura de los stuffed quartz, Roy en 1959, denominó como sílice "O" a la solución sólida metaestable de la eucryptita con estructura tipo beta cuarzo. El término virgilita fue propuesto hacia 1978 por French para las soluciones sólidas entre la espodumena y la sílice. Así mismo, el término sílice K, fue inicialmente utilizado por Roy en 1959 para describir una serie de soluciones sólidas entre el aluminato de litio y la sílice asociadas a estructuras tetragonales de la sílice, las cuales eran estables en un rango amplio de temperaturas. Las composiciones que son similares a la estructura de la espodumena fueron denominadas keatita debido al trabajo desarrollado por Keat en 1954 en sus investigaciones para la General Electric.

En vitrocerámicos tipo LAS, las temperaturas máximas de operación están determinada por las fases cristalinas beta cuarzo y keatita. En los vitrocerámicos con beta cuarzo, la temperatura máxima de tratamiento térmico es de 700°C, y en los que contengan la estructura tipo keatita permiten usos continuos hasta una temperatura de 850°C [96].

La dilatación que experimentan la mayoría de los materiales por acción del calor es una consecuencia del incremento en su energía interna, que determina una mayor amplitud de las vibraciones térmicas moleculares y por tanto una mayor distancia entre sus constituyentes estructurales. El aumento dimensional viene dado para cada material por un factor característico dependiente de la temperatura y su valor real a una temperatura determinada se calcula en función de la pendiente de la curva de dilatación térmica en ese punto, según la ecuación 2.1.

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} K^{-1} \quad \text{Ecuación 2-1}$$

En las composiciones LAS, este comportamiento dilatométrico se debe a las temperaturas de transformación de las fases cristalinas y a sus respectivos coeficientes de dilatación, que dependen del contenido de LiAlO_2 con respecto a su abundancia en SiO_2 .

En la estructura de los LAS, los tetraedros de litio parecen ser irregulares y comparten sus vértices con tetraedros de silicio y aluminio, donde la distancia silicio aluminio litio es excepcionalmente pequeña y genera una fuerte repulsión de cationes. Esta anomalía juega un papel importante en el control del bajo coeficiente de dilatación de los vitrocerámicos tipo LAS, los cuales, durante el calentamiento, tienden a expandirse en sus ejes cristalográficos a y b (aumento de la distancia silicio aluminio litio), pero se contraen en la dirección del eje c (cambio de la distancia entre el litio y el oxígeno), hasta el punto que en la composición de la β eucryptita $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ se generan coeficientes de dilatación negativos [1, 92, 97, 98], del orden de $-12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Para las otras estructuras tipo beta cuarzo, el coeficiente de dilatación térmica (CET) cambia en función del porcentaje de SiO_2 . La tendencia general es tener CET fuertemente negativos cerca de la composición de la β Eucryptita ($< 50\%$ en peso de SiO_2), y presentar muy bajos CET (cercanos a cero) para valores entre 50 y 80% de SiO_2 que corresponden a las composiciones de Virgilita (60%), β Espodumena (66%) y ortoclasa de litio (75%). Con valores mayores que un 80% en SiO_2 donde existen composiciones de petalita, los CET son muy altos porque las soluciones sólidas de beta cuarzo son incapaces de mantenerse estables con el aumento de la temperatura. Para efectos prácticos el intervalo de baja expansión térmica en materiales vitrocerámicos tipo LAS, está comprendido entre el 52 y el 75% en peso de SiO_2 [22].

En contraste con la naturaleza de los vitrocerámicos tipo Keatita, los materiales basados en soluciones sólidas del tipo beta cuarzo, pueden ser preparados en la forma de cerámicas policristalinas transparentes o incoloras [49]. Similar al comportamiento con el CET, la refracción y la birrefringencia de las soluciones sólidas de beta cuarzo pueden variar significativamente en un rango amplio de acuerdo a la aplicación que se desee obtener debido a que el cuarzo ópticamente positivo se convierte en isotrópico o negativo de acuerdo al porcentaje de sílice.

2.2 OBTENCIÓN DE MATERIALES VITROCERÁMICOS

Los vitrocerámicos comerciales están basados en vidrios que contienen sílice y se dividen en tres grupos: silicatos, aluminosilicatos y fluorosilicatos. La elaboración de estos materiales, se inicia con la fusión de las materias primas en relación estequiométrica de los óxidos constituyentes según la fase que se espera cristalizar [9, 99, 100]. Los procesos que determinan las propiedades del vitrocerámico, después de la conformación del vidrio son la nucleación y la cristalización controlada [101]. La nucleación se entiende como el tratamiento térmico del vidrio en el rango de temperatura entre 20 y 100 K, por encima de la temperatura de transformación vítrea ($\eta \cong 10^{13.3} \text{ dPa.s}$) [102]. Durante este tratamiento térmico la adición de una fase nucleante (TiO_2 o ZrO_2) con tamaño de partícula entre 3 y 5 nm determina la cinética de transformación y las propiedades del vitrocerámico.

La cristalización controlada de vidrios es un requisito para el desarrollo de materiales vitrocerámicos con la cual se pueden lograr propiedades especiales. La nucleación es un factor decisivo para la cristalización, con dos pasos importantes: la formación de núcleos submicroscópicos, y el crecimiento de cristales macroscópicos.

Estos dos estados son llamados nucleación y crecimiento de cristales y dependen de la temperatura y la velocidad de nucleación y crecimiento.

El proceso de cristalización se puede dividir en dos estados principales, que son la formación de cristales con un radio crítico y el crecimiento de ellos [99]. La velocidad de nucleación está determinada por el número de cristales formados por unidad de tiempo en una unidad de volumen del fundido (en el caso de la nucleación en el volumen), o por unidad de superficie fundida (en el caso de la nucleación superficial [103]).

Esta cristalización en vidrios formados por fusión se presenta a temperaturas debajo de la temperatura de liquidus y está acompañada por la evolución de una cantidad de calor (calor de cristalización), la cual depende de la composición del vidrio y de la fase cristalina. La diferencia entre la temperatura de liquidus y la temperatura a la cual se da la cristalización se define como el nivel de superenfriamiento del fundido. Se conocen dos clases principales de nucleación: La nucleación homogénea, donde la nucleación se presenta homogéneamente en el fundido y nucleación heterogénea (catalizada), donde la nucleación está formada en la superficie por partículas extrañas existentes en el fundido. El crecimiento de cristales normalmente se presenta a una temperatura mayor que la de nucleación [104]. Dependiendo de esta temperatura, varias fases cristalinas pueden ser inducidas o eliminadas [105-108] (Figura 2.4).

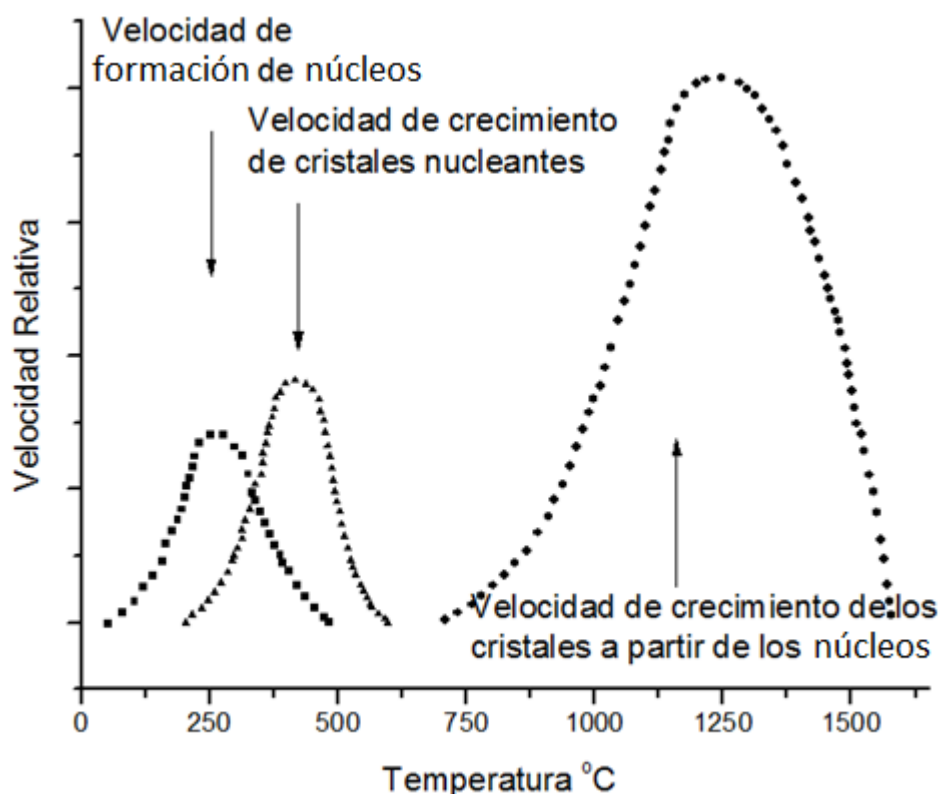


Figura 2.4. Gráfica de velocidad de crecimiento cristalino con la temperatura

La velocidad de crecimiento cristalino está determinada por la velocidad de movimiento de la interfase entre el cristal y el fundido [108]. Se presentan dos clases de crecimiento de cristales: cristalización superficial y en el volumen. Para la cristalización

superficial, después de un periodo de tiempo, el crecimiento de los cristales cubre toda la superficie generando una capa cristalina continua. La velocidad de crecimiento en ese caso, está determinada por el cambio en el espesor de las capas cristalinas[109]. La otra velocidad es la velocidad de crecimiento de los cristales en el volumen [29]. Las velocidades de crecimiento y nucleación en el superenfriamiento tienen máximos a ciertos valores de temperatura. La máxima velocidad de nucleación corresponde a mayores superenfriamientos (hacia temperaturas más bajas) con respecto a la velocidad de crecimiento de los cristales. Entre mayor sea la diferencia entre las temperaturas correspondientes a los máximos más estable será la cristalización del vidrio [101].

Los criterios para la formación de un vidrio a partir de una masa fundida son fundamentalmente cinéticos; si se logra aumentar la velocidad de enfriamiento de un líquido de manera que sea mayor que la velocidad de cristalización, se tendrá un vidrio. La cuestión crítica no es si un material formará un sólido amorfo cuando se le enfríe desde el estado líquido, sino cuan rápido debe enfriarse para evitar una cristalización. La velocidad crítica de enfriamiento, R_c , es el parámetro decisivo para saber si al enfriar se formará un cristal o un vidrio; cuanto menor sea, mayor será la tendencia a formar un sólido no cristalino. Se pueden tener los siguientes valores indicativos de $R_c = dT/dt$:

- R_c mayor de 1 K min^{-1} , buena tendencia a formar vidrio
- R_c entre 10 y 1 K min^{-1} , tendencia moderada
- R_c entre 10^3 y 10 K min^{-1} , tendencia pobre
- R_c mayor que 10^3 K min^{-1} , tendencia prácticamente nula.

R_c está íntimamente relacionada con la viscosidad; un valor elevado de esta última en la temperatura de fusión (T_m) implica con seguridad que se formará un vidrio para una R_c baja. R_c será baja cuanto mayor sea la relación T_g/T_m , que siempre será menor que la unidad, donde T_g es la temperatura de transición vítrea. Adicionalmente un factor que influirá en la formación de un vidrio al enfriar una masa fundida es el tamaño de la muestra; a valores elevados de R_c más pequeña debe ser la muestra, esto se debe a la baja conductividad térmica de los materiales cerámicos, lo que hace que su superficie se enfríe mucho más rápido que su parte interna, y que por lo tanto solidifique en forma vítrea mientras que en el interior pueden estar formándose cristales debido al enfriamiento más lento. También influye sobremanera la presencia de agentes nucleantes, que pueden favorecer la formación de cristales aún a valores elevados de R_c .

La elaboración de los materiales vitrocerámicos por la ruta tradicional se inicia con la fusión de materias primas naturales o artificiales en la relación estequiométrica de los óxidos constituyentes según las fases que se esperan cristalizar. Luego de las etapas de calcinación y fusión, el material fundido es conformado en piezas que son recocidas a más baja temperatura para liberar sus tensiones, y luego son enfriadas súbitamente para mantener el carácter amorfo del material. El vidrio obtenido se somete luego a un tratamiento térmico adecuado para conseguir primero la formación de núcleos y posteriormente el crecimiento de microcristales. En la figura 2.5 se esquematizan los tratamientos necesarios para la elaboración de vitrocerámicos.

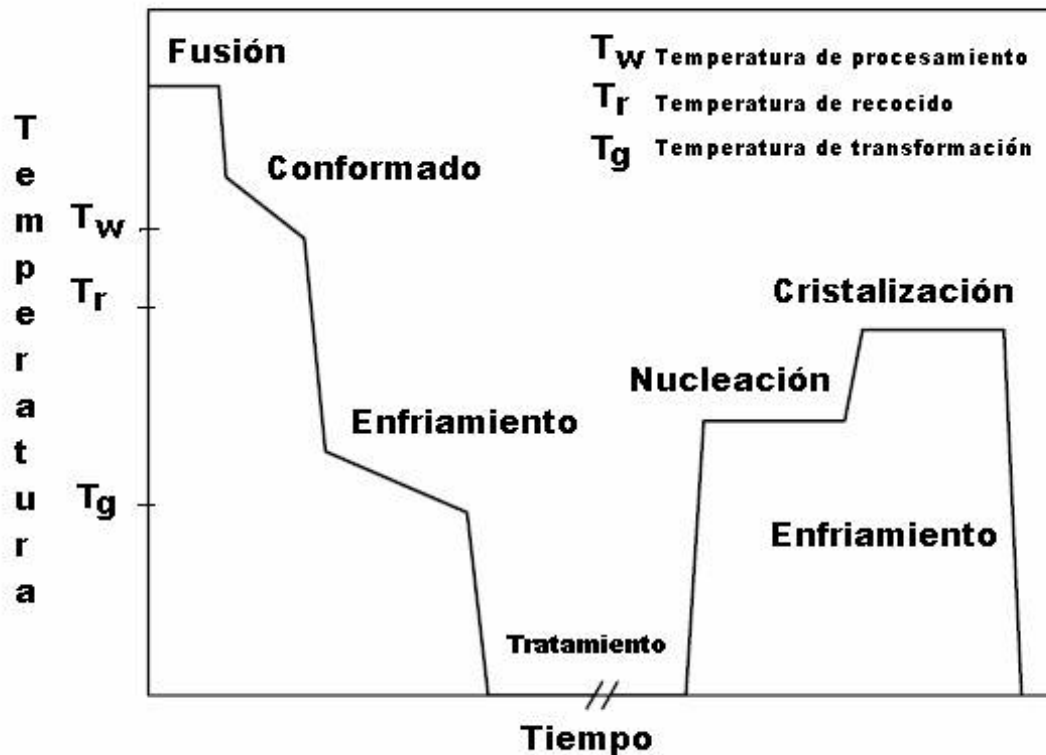


Figura 2-5. Relación Temperatura vs. Tiempo para la elaboración de vitrocerámicos por la ruta tradicional

Luego de conformado el vidrio, el control de la desvitrificación y el desarrollo de los cristales entre los límites deseados son el aspecto más delicado de todo el proceso. La figura 2.6 muestra la gráfica de la velocidad relativa de nucleación y crecimiento de cristales en función de la temperatura. El proceso de cristalización puede ser controlado si las curvas de nucleación y crecimiento que se muestran en la figura están separadas, es decir, la diferencia de temperatura entre T_3 y T_2 en la curva de velocidad de crecimiento debe ser muy pequeña. El tratamiento térmico doble implica que el material empleado puede ser calentado hasta la temperatura de nucleación, la cual se selecciona entre las temperaturas T_1 y T_2 . Después de cierto intervalo de tiempo de nucleación, la temperatura se incrementa hasta la temperatura de cristalización entre las temperaturas T_3 y T_4 , donde se completa la cristalización, y finalmente el producto se enfría hasta la temperatura ambiente. Cuando la nucleación ocurre simultáneamente con la cristalización, las curvas se solapan parcialmente a cierto rango de temperatura T_2 - T_3 y el control de la cristalización es limitado. En este caso se utiliza un tratamiento térmico simple donde el vidrio se enfría hasta la temperatura de cristalización directamente desde el fundido, y la microestructura buscada se obtiene controlando en el enfriamiento la cantidad de núcleos y el tamaño de los cristales.

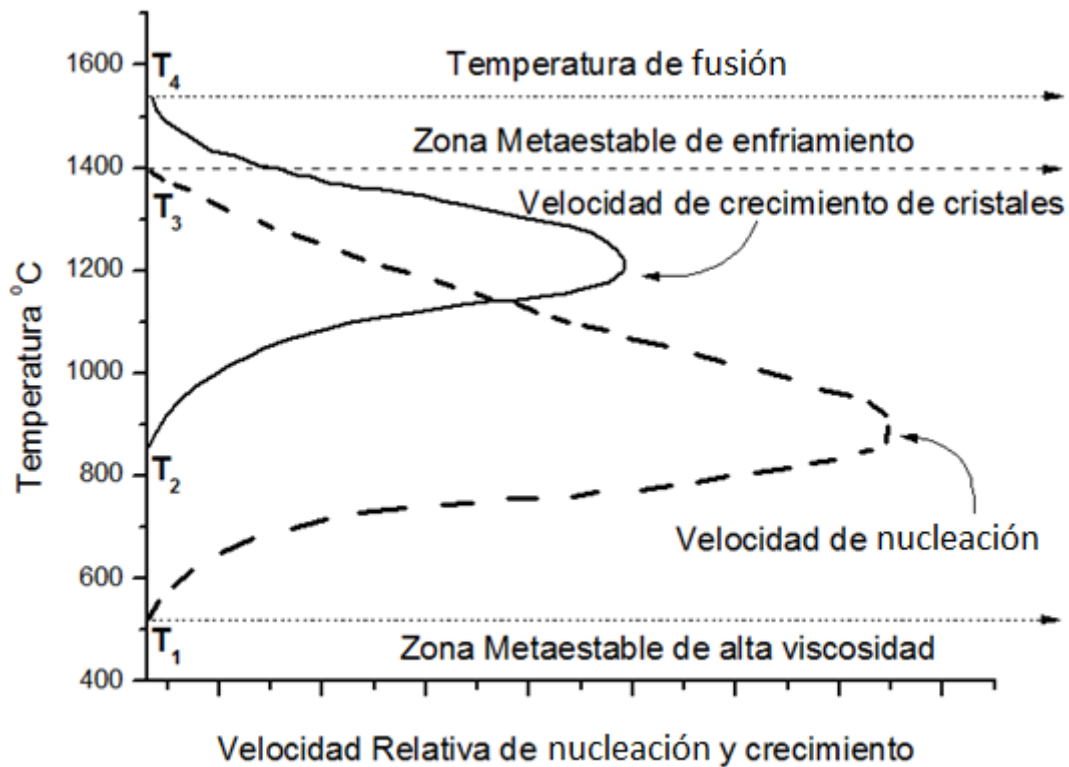


Figura 2-6. Velocidad de Nucleación homogénea y crecimiento vs temperatura en un líquido viscoso

La transformación de vidrio a cristal puede ser del tipo homogénea o heterogénea. En el primer caso la nueva fase aparece debido a fluctuaciones locales de densidad y energía cinética sin la necesidad de agentes externos. En la nucleación heterogénea las partículas externas actúan como centros que ayudan a catalizar la reacción, y este es el mecanismo más utilizado para producir los vitrocerámicos. La velocidad de nucleación está determinada por el número de cristales formados por unidad de tiempo en una unidad de volumen del fundido (en el caso de la nucleación en el volumen), o por unidad de superficie fundida (en el caso de la nucleación superficial) [99, 110].

La nucleación es un método efectivo para controlar la cristalización y es un prerequisite para el desarrollo de los vitrocerámicos. Un núcleo se considera como una nueva fase, la cual es metaestable con respecto a la fase líquida parental. La fuerza termodinámica para la transición es el potencial químico o energía libre entre el fundido y el cristal. La nucleación se entiende también, como el tratamiento térmico del vidrio en el rango de temperatura entre 20 y 100 K por encima de la temperatura de transformación vítrea T_g donde la viscosidad es del orden de $\eta \cong 10^{13,3}$ dPa.s. Durante este tratamiento térmico la adición de una fase nucleante (TiO_2 o ZrO_2) con tamaño de partícula entre 3 y 5 nm determina también la cinética de transformación y las propiedades del vitrocerámico [30, 32, 36, 99, 102, 111].

Los núcleos de tamaño crítico, formados en el vidrio, pueden continuar creciendo por sucesiva deposición de material sobre ellos hasta formar cristales. El proceso de crecimiento depende de las posibilidades de transporte de los constituyentes químicos hasta el cristal en desarrollo. A temperaturas elevadas el crecimiento es pequeño, como consecuencia de la dificultad para disipar del sistema el

calor de cristalización liberado, y a temperaturas bajas, que favorecerían esta liberación, su crecimiento se ve frenado por el continuo y rápido aumento de la viscosidad del vidrio que dificulta la difusión de los elementos constituyentes del cristal [112].

El crecimiento de los núcleos cristalinos es regido por la diferencia de las frecuencias de salto de los átomos por la interfase líquido-cristal. Cuando la frecuencia de átomos saltando de líquido para el cristal (ν_{lc}) es mayor que la frecuencia de saltos del cristal para el líquido (ν_{cl}), se observa el crecimiento del cristal. Para que un átomo pueda saltar de líquido para la superficie del núcleo cristalino, este debe vencer una barrera de energía ΔG . La transposición de esta barrera se entiende mejor considerando un doble pozo de potencial (Figura 2.7), donde a_0 representa la distancia a ser recorrida por el átomo en la región de interfase entre ambas fases.

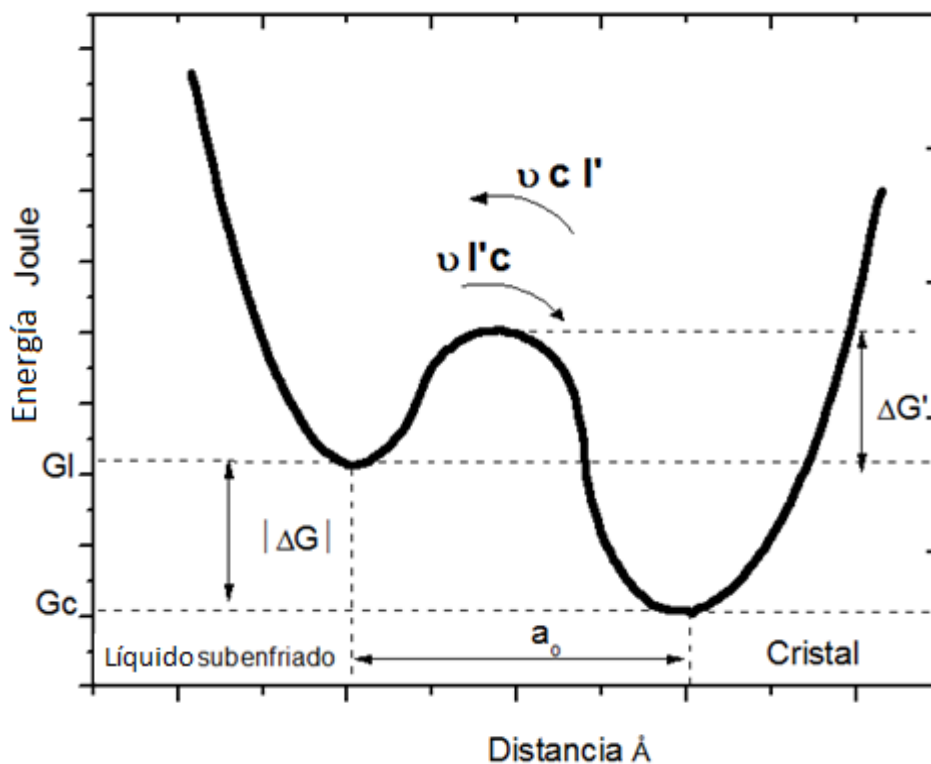


Figura 2-7. Doble pozo de potencial representando el mecanismo de crecimiento de cristales

Las frecuencias de saltos (ν_{lc}) y (ν_{cl}) son dadas por las expresiones consignadas en las ecuaciones 2.2 y 2.3.

$$\nu_{lc} = \nu \exp\left(\frac{-\Delta G'}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2-2}$$

$$\nu_{cl} = \nu \exp\left[-|\Delta G| + \frac{\Delta G'}{RT}\right] \quad \text{Ecuación 2-3}$$

donde R es la constante de los gases. La velocidad de crecimiento de los cristales está dada por la ecuación 2.4.

$$U = a_0(v_{Lc} - v_{cL}) \quad \text{Ecuación 2-4}$$

Usando las ecuaciones 2.2, 2.3 y 2.4 se deriva la ecuación 2.5 para el cálculo de la velocidad de crecimiento de cristales

$$U = a_0 v \exp\left(\frac{\Delta G'}{RT}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right] \quad \text{Ecuación 2-5}$$

La velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento dependen de una barrera cinética ΔG_D y $\Delta G'$, respectivamente. Estas energías de activación no son necesariamente iguales. En el crecimiento de los cristales los átomos pueden provenir de distancias considerables, en cuanto la velocidad de nucleación es apenas influenciada por la energía de activación que gobierna movimientos en una distancia muy pequeña.

El crecimiento de los cristales depende del mecanismo de cristalización y se considera que dentro de un proceso normal de transformación a partir de una interfase sin pulir existe una velocidad U dada por la ecuación 2.6

$$U = v a_0 \left(1 - \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)\right) \quad \text{Ecuación 2-6}$$

Según lo presenta la ecuación 2.7, el modelo de cristalización en la superficie considera las constantes B y C, que son función del tiempo requerido para la formación y propagación de los núcleos a partir de una interfase totalmente pulida.

$$U = (C \cdot v \exp\left(\frac{-B}{T \cdot \Delta T}\right)) \quad \text{Ecuación 2-7}$$

Para el caso de la cristalización en la superficie en sistemas con fuerte tendencia a la desvitrificación, es necesario considerar también el efecto de algunas "superficies fantasmas" que catalizan la transformación. Para controlar estos potenciales centros de nucleación es necesario trabajar con polvos vítreos con una calidad de superficie que permita obtener vitrocerámicos con microestructuras y propiedades específicas.

2.3 TEORÍA GENERAL DE TRANSFORMACIÓN DE FASES

Considerando los dos estados de cristalización, la formación de núcleos y el crecimiento de los cristales simultáneamente, se describe a continuación la teoría general para la cinética de transformación de fases, también conocida como teoría de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami [27, 72, 73, 74]. Esta teoría relaciona la fracción transformada en función del tiempo a una temperatura constante, y puede ser expresada en términos de la velocidad de nucleación (**I**) y de la velocidad de crecimiento de los cristales (**U**). Dos casos límites de la ecuación de Avrami serán desarrollados:

Los sitios disponibles para nucleación no se agotan hasta el final de la transformación (nucleación homogénea). En este caso la fracción volumétrica de cristales está dada por la ecuación 2.8.

$$x(t, T) = 1 - \exp\left[\left(\frac{-\pi}{3}\right)IU^3t^4\right] \quad \text{Ecuación 2-8}$$

donde t es el tiempo de tratamiento térmico a la temperatura T . Este mecanismo de transformación es válido cuando I es relativamente baja, de forma que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente hasta el final de la transformación.

El segundo caso límite de la ecuación de Avrami se define para sistemas en los cuales los sitios disponibles para nucleación se extinguen antes del final de la transformación. Esto acontece cuando el número de sitios N es pequeño (nucleación heterogénea) o la velocidad de nucleación es muy alta. En estas condiciones la ecuación de K.J.M.A. es la expresada en la ecuación 2.9.

$$x = 1 - \exp\left[\left(\frac{-4\pi}{3}\right)NU^3t^3\right] \quad \text{Ecuación 2-9}$$

donde N es el número de sitios para nucleación por unidad de volumen. Avrami propone además una ecuación de uso general para crecimiento tridimensional (ecuación 2.10).

$$x = 1 - \exp[-Kt^n] \quad \text{Ecuación 2-10}$$

En esta expresión n es la constante de Avrami, la cual es una constante adimensional que se relaciona con el mecanismo de nucleación tanto en las cinéticas cuando I cambia con el tiempo, como las que mantienen un valor constante.

En los estudios de transformación de fase es común aplicar doble \ln en la ecuación 2.10, y cuando se representa gráficamente $\ln(\ln(1-x)^{-1})$ versus $\ln(t)$. El coeficiente de Avrami n es obtenido de la pendiente de la recta (Ecuación 2.11) [19, 72, 73, 74].

$$\ln[\ln(1-x)^{-1}] = \ln K + n \ln t \quad \text{Ecuación 2-11}$$

Además de los métodos tradicionales de microscopia, las técnicas instrumentales de análisis térmico diferencial ATD y calorimetría diferencial de barrido DSC se usan ampliamente para investigar las cinéticas de cristalización de vidrios mediante análisis isotérmicos y no-isotérmicos [113-124]. En los estudios isotérmicos, la cristalización ocurre cuando la muestra se calienta rápidamente y se mantiene a una temperatura constante por encima de la transición vítrea ($> T_g$). En los estudios no isotérmicos, las muestras se calientan en una forma dinámica a una velocidad de calentamiento constante y su cinética de transformación puede ser interpretada por la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami (Ecuación 2.12).

$$x(t, T) = 1 - \exp[-Kt^n] \quad \text{Ecuación 2-12}$$

Donde $x(t, T)$ es la fracción cristalizada a una temperatura T en el tiempo t , n es el exponente de Avrami y k es la constante de reacción la cual está relacionada con la energía de activación E y el factor de frecuencia ν mediante una ecuación de tipo Arrhenius (Ecuación 2.13) que depende de la temperatura, donde R es la constante de los gases.

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2-13}$$

Utilizando logaritmos y reordenando la ecuación 2.12 resulta la ecuación 2.14

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad \text{Ecuación 2-14}$$

Para cambios pequeños de temperatura, los valores de frecuencia y energía de activación para la cristalización pueden ser constantes, pero para cambios bruscos de temperatura las transformaciones dependen principalmente de los procesos de nucleación y crecimiento.

De acuerdo a la ecuación 2.14 se espera que una gráfica de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$ sea lineal, de la cual se extraen los valores de n y k .

Así mismo, tomando logaritmos de la ecuación 2.13 y haciendo un gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ para diferentes tratamientos isotérmicos, se espera un comportamiento lineal y de esta grafica también se obtienen los valores de E y n (Ecuación 2.15).

$$\ln K = \ln \nu - \frac{E}{RT} \quad \text{Ecuación 2-15}$$

Aplicando la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami y considerando la dependencia del K con el tiempo tenemos que la fracción transformada puede expresarse con la ecuación 2.16

$$x = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t k(t) dt\right)^n\right] \quad \text{Ecuación 2-16}$$

Para el caso de los estudios no isotérmicos, durante el calentamiento a una velocidad constante, a cierta temperatura T_f , se da la máxima temperatura de cristalización del vidrio.

Luego de sacar segunda derivada, y reorganizando las ecuaciones 2.12 y 2.13 se puede obtener una relación con la temperatura, los parámetros cinéticos del vidrio (T_f) y la temperatura de calentamiento β según lo muestra la ecuación 2.17

$$\ln \frac{T_f^2}{\beta} = \frac{E}{RT_f} + \ln \frac{E}{R} - \ln \nu \quad \text{Ecuación 2-17}$$

Como en el análisis térmico se usan velocidades constantes de calentamiento β , la temperatura cambia con el tiempo mediante la relación expresada en la ecuación 2.18.

$$dT = \beta dt \quad \text{Ecuación 2-18}$$

Si se grafica $\ln(T_f^2/\beta)$ versus $1/T_f$ se espera que la gráfica sea lineal y de ella se obtienen la energía de activación E y el factor de frecuencia v usando respectivamente la pendiente y el intercepto. Los datos cinéticos que incluyen las energías de activación para la cristalización, se obtienen de técnicas no isotérmicas, como es el caso de la variación del pico de cristalización T_f en función de la temperatura de calentamiento del material.

El método de Kissinger propone una energía de activación para un proceso de primer orden usando la variación del valor máximo del pico exotérmico de cristalización en función de la temperatura de calentamiento mediante la relación que se expresa en la ecuación 2.19.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_f^2}\right) = (E / RT_f) + Const. \quad \text{Ecuación 2-19}$$

El método de Ozawa fue el primero en mostrar que para el método de Kissinger la naturaleza de las medidas por DTA no mantienen una velocidad de calentamiento lineal y por lo tanto en el termograma, el pico máximo de cristalización no está relacionado directamente con la velocidad de reacción por lo tanto es mejor emplear la calorimetría diferencial de barrido DSC y usar la ecuación 2.20

$$\ln(\beta) = -\left(\frac{E}{RT_f}\right) + Const. \quad \text{Ecuación 2-20}$$

Varias modificaciones se han propuesto a los métodos de Kissinger y Ozawa y en particular se proponen las ecuaciones 2.21 y 2.22 propuestas por Matusita y Saaka

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_f^2}\right) = -(mE / RT_f) + Const. \quad \text{Ecuación 2-21}$$

$$\ln(\beta) = -(mE / nRT_f) + Const. \quad \text{Ecuación 2-22}$$

En estas ecuaciones, n y m son constantes y dependen del mecanismo de cristalización. Los valores de dichas constantes para los diferentes tipos de cristalización se resumen en la tabla 2.1.

Tabla 2-1. Constantes de Avrami para los diferentes tipos de cristalización

<u>Cristalización en volumen con número constante de núcleos. Controlado por interfase.</u>	<i>n</i>	<i>M</i>
Crecimiento de cristales en tres dimensiones	3	3
Crecimiento de cristales en dos dimensiones	2	2
Crecimiento de cristales en una dimensión	1	1
<u>Cristalización en volumen con número constante de núcleos. Controlado por difusión.</u>		
Crecimiento de cristales en tres dimensiones	1.5	1.5
Crecimiento de cristales en dos dimensiones	1	1
Crecimiento de cristales en una dimensión	0.5	0.5
<u>Cristalización en volumen con número variable de núcleos. Controlado por interfase.</u>		
Crecimiento de cristales en tres dimensiones	4	4
Crecimiento de cristales en dos dimensiones	3	4
Crecimiento de cristales en una dimensión	2	2
<u>Cristalización en volumen con número variable de núcleos. Controlado por difusión.</u>		
Crecimiento de cristales en tres dimensiones	2.5	1.5
Crecimiento de cristales en dos dimensiones	2	1
Crecimiento de cristales en una dimensión	1.5	0.5
<u>Cristalización en la superficie</u>	1	1

2.4 PROCESOS DE SINTERIZACIÓN

La forma tradicional para producir vitrocerámicos es la ruta de fusión, moldeo y cristalización [32, 34, 53, 111, 125]; otra ruta para producirlos puede ser la sinterización de polvos vítreos previamente moldeados para obtener un compacto por procesos de densificación por flujo viscoso acompañados de procesos de cristalización [126]. La producción de vitrocerámicos por sinterización puede ser de varias formas y/o etapas que deben necesariamente incluir tanto la densificación de vidrio, como su cristalización [57, 127-131]. Estos procesos pueden ocurrir simultáneamente [132, 133] mediante un tratamiento térmico simple (Figura 2.8a), o en forma separada mediante un tratamiento térmico doble donde se separan las temperaturas de sinterización y de cristalización (figura 2.8b) [42]. Comparado con el proceso convencional, el proceso de la sinterización da la posibilidad de obtener formas complejas lo cual permite elaborar sellos, uniones, sustratos y materiales compuestos [134].

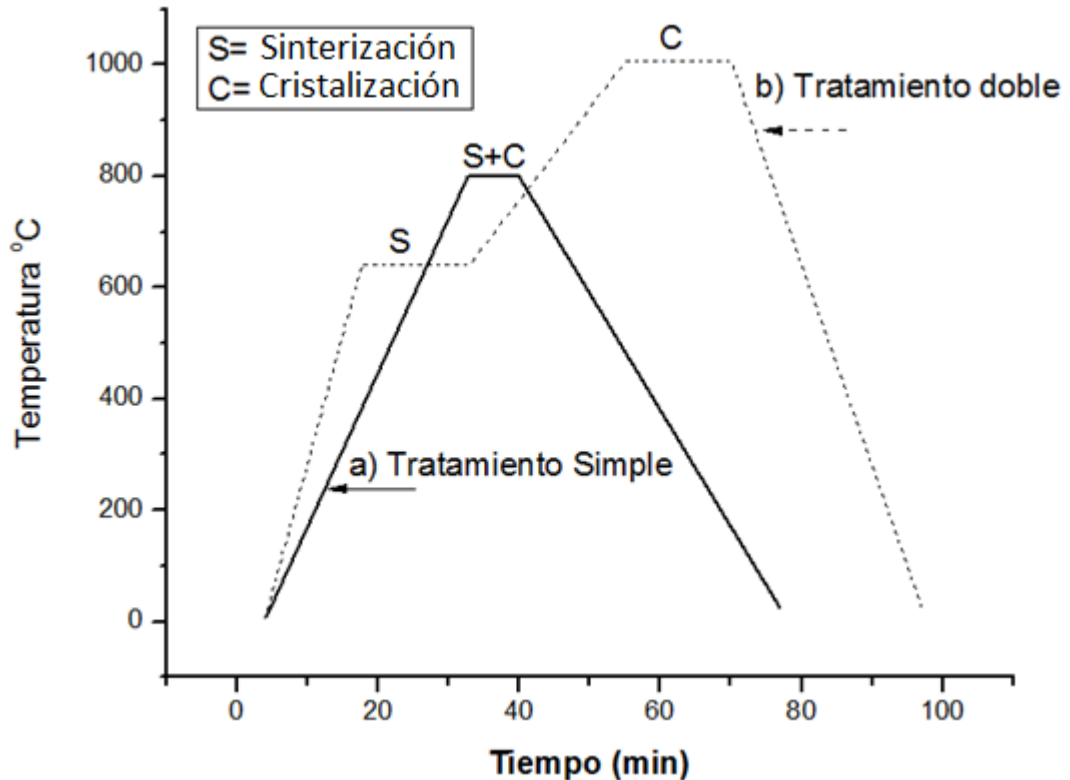


Figura 2-8. Diagrama Temperatura en función del tiempo para la elaboración de vitrocerámicos por la ruta de sinterización mediante tratamientos térmicos. a) simple y b) doble.

Durante el proceso de sinterización, la temperatura del vidrio debe ser lo suficientemente alta para que la viscosidad permita el flujo viscoso y así obtener una microestructura sinterizada libre de poros [135-138]. Durante el tratamiento térmico de la sinterización puede aumentar la viscosidad del vidrio residual debido a desvitrificaciones indeseadas, las cual reducen la densificación del compacto y por lo tanto en los vitrocerámicos producidos por esta ruta se debe evitar al máximo la cristalización hasta que no se haya dado completamente la sinterización [54, 68, 139].

Para cumplir este propósito se plantean tratamientos térmicos con altas velocidades de calentamiento que favorezcan el proceso de flujo viscoso por encima de las cinéticas de cristalización [43]. La selección cuidadosa de la composición, del tratamiento térmico y otras variables han sido aplicadas tecnológicamente como controles para el manejo del fenómeno de la cristalización durante la conformación de vitrocerámicos por la ruta de sinterización [133, 140-142].

La sinterización es un proceso térmico que resulta de la reducción del área superficial, lo cual induce al crecimiento de cuellos y una formación de contornos de grano entre partículas, este proceso es importante para varios campos de la tecnología de los materiales, siendo las aplicaciones más importantes la producción de materiales cerámicos y la metalurgia del polvo. A pesar de los aportes para dar una teoría de sinterización por parte de los metalúrgicos, los físicos, los químicos, y los ceramistas, en la actualidad no hay algún modelo definitivo. La complejidad de un modelo único se debe principalmente a los factores geométricos y termodinámicos que gobiernan el proceso en especial cuando existen conglomerados heterogéneos. El principal objetivo

de cualquier teoría de sinterización es predecir el comportamiento de un compacto al cual se le conoce una geometría inicial, y se basa en un modelo de contracción en partículas con crecimiento de cuellos. Estas teorías son expresadas en términos de sistemas simples tales como esferas o fibras de empaquetamiento tridimensional. Para el proceso total de sinterización de vidrios, los movimientos físicos de las partículas vítreas adentro y en la superficie del compacto se divide en tres estados. En el inicial se presenta crecimiento de cuellos interconectados, en el intermedio se da una producción de los canales que conecta los cuellos y en el final se completa la densificación mediante la eliminación de poros.

Durante el tratamiento térmico, los caminos de transporte de masa responsables de la sinterización son: la difusión volumétrica, la difusión de contorno de granos, la fluencia viscosa, la evaporación, la condensación y cualquiera de las combinaciones de ellas [143, 144]. Los factores más importantes para la velocidad de densificación de vidrios son la tensión superficial γ [68, 127, 145, 146], la viscosidad η [141] y el tamaño de las partículas del vidrio con radio r [147, 148].

En términos generales los factores que influyen en los procesos de sinterización pueden clasificarse en internos y externos. Dentro de los factores internos se encuentran:

- a) La composición química de un vidrio que puede inducir a la formación de una o más fases cristalinas [15, 149]. Es así como en los vitrocerámicos de aluminosilicato, obtenidos por sinterización, las propiedades dependen principalmente de la composición y el tratamiento térmico que finalmente incide en la fase cristalina y la microestructura del material final [32, 150-152]. Por criterios de estabilidad para cada composición, según su respectivo diagrama de fase, los ciclos térmicos necesarios para la sinterización son diferentes debido a las respectivas energías de activación tanto para el flujo viscoso como para la cristalización [25].
- b) La tensión superficial: Para los vidrios de silicato la tensión superficial no cambia mucho con la composición (0.3 a 0.35 N/m), sin embargo si puede afectar el flujo viscoso aumentando la velocidad de densificación cuando la viscosidad disminuye [153, 154].
- c) El tamaño de las partículas vítreas: Dependiendo de la composición y la viscosidad, para la densificación de polvos vítreos existe un tamaño medio de partícula por encima del cual se disminuye drásticamente la sinterización. Así mismo, en la mayoría de las composiciones de vidrio de aluminosilicato, el solo cambio de las partículas de un tamaño medio de 10 μm a 1 μm , aumenta 10 veces la velocidad de sinterización. En aquellas composiciones donde existen transformaciones de fase, a medida que el tamaño de partícula disminuye, se aumenta el número de sitios activos de nucleación de fases metaestables en la superficie de las partículas, y la transformación a fases estables se reduce quedando la superficie restringida a condiciones de metaestabilidad [130, 155-157].
- d) La forma de las partículas: Las partículas de vidrio con forma irregular sinterizan hasta cinco veces más rápido que las partículas esféricas del

mismo tamaño. Este efecto se explica porque las partículas irregulares pueden presentar esquinas agudas y morfologías que aumentan el número de puntos de contacto e interacción entre ellas [54, 158, 159].

- e) La calidad de la superficie: La presencia de grietas, fracturas, imperfecciones e impurezas durante la sinterización determinan la cinética de cristalización porque estos defectos pueden actuar como centros catalizadores de la nucleación en especial para aquellos vidrios que cristalizan a partir de la superficie. Cuando la energía de activación para el proceso de cristalización es menor que la energía de activación para el flujo viscoso, la velocidad de sinterización se reduce debido a la precipitación de fases cristalinas principalmente en la superficie. Por lo tanto para los sistemas con una alta velocidad de cristalización, la modificación de la calidad de la superficie mediante tratamientos químicos [160] ó mecánicos permite desactivar la cristalización y aumentar la densificación por procesos de flujo viscoso [153, 154, 161-168].
- f) La distribución y el empaquetamiento de las partículas: Además del tamaño que tengan las partículas, su distribución y el factor de empaquetamiento son determinantes en la densidad del conformado inicial (densidad en verde), y por lo tanto en la densificación final del material [169, 170]. Para temperaturas y tiempos iguales de sinterización a partir de compactos menos organizados se obtienen estructuras más densificadas que en compactos muy bien ordenados [171, 172]. En compactos conformados a partir de partículas con distribución monomodal, la velocidad de sinterización cambia entre 0.5 y 2 veces con respecto a la velocidad promedio de sinterización; mientras que en distribuciones bimodales y empaquetadas en forma desordenada estas velocidades de sinterización cambian entre 0.85 y 1.15 veces respecto a la velocidad promedio.
- g) La viscosidad del vidrio: Este factor es más importante para la densificación del vidrio antes de convertirlo en un vitrocerámico. El intervalo entre la temperatura de transición vítrea T_g y el inicio de la cristalización T_o es un criterio para la sinterización de vidrios. Entre más pequeño sea este rango ($\Delta T = T_o - T_g$) se disminuye la posibilidad de sinterizar el vidrio por flujo viscoso, porque los procesos de cristalización cambian bruscamente la viscosidad, entonces algunos agentes modificadores como el B_2O_3 y el P_2O_5 reducen la tendencia a la cristalización y mejoran la densificación [171-173].
- h) La formación de microporos: Durante la sinterización existen fenómenos de evaporación y condensación, redondeo de bordes en las partículas, formación de cuellos, crecimiento de granos, formación de poros y coalescencia de ellos [82, 149, 173, 174]. Estos poros quedan en la microestructura de los vitrocerámicos principalmente porque los procesos de cristalización entran a competir y frenan la sinterización. La mayoría de los cuerpos porosos contienen distribuciones polidispersas, debido a la aglomeración de las partículas de distinta morfología y tamaño. Este empaquetamiento no uniforme afectará la velocidad de contracción durante la sinterización generando una cinética de contracción con diferentes velocidades de coalescencia entre los poros. Considerando otros factores internos y evitando al máximo la cristalización, si se desea una estructura

libre de poros por coalescencia de ellos el proceso es dependiente principalmente del tiempo y la temperatura [175]. Debido a la naturaleza lenticular de la porosidad, la amplia distribución de tamaño de poros y la alineación irregular de las partículas se pueden inducir a contracciones anisotrópicas [136, 176].

Dentro de los factores externos se encuentran:

- a) La presión aplicada: La mayoría de los procesos de sinterización de vidrios se realizan sin presión externa, aunque en aquellos sistemas que no densifican bien o que generan anisotropías durante la contracción, la presencia de una carga externa favorece significativamente la densificación en función de la presión aplicada durante su calentamiento [41, 177].
- b) La fuerza de gravedad: Dependiendo de la temperatura, el transporte entre la vecindad de las partículas se da con presencia o no de la gravedad [148, 178, 179], pero la presencia de la fuerza de gravedad genera un mayor flujo viscoso que favorece la unión entre las partículas y su posterior compactación [141, 149, 177, 180].
- c) La atmósfera de sinterización: La atmósfera de sinterización influye directamente en la formación de diferentes fases y en especial los procesos realizados a alta temperatura y con alto vacío inducen a una alta densificación sin la presencia de fases cristalinas [181].
- d) La fuente de calentamiento: Adicional a los procesos de calentamiento en horno eléctrico o de gas [40, 90, 132, 133, 182], los procesos de sinterización se pueden realizar con otras fuentes como lo son las radiaciones microondas y las emisiones laser. Para los procesos de microondas se debe buscar un balance en la energía electromagnética absorbida al interior del compacto y la energía liberada por la superficie de las partículas [63, 72, 169, 170, 183, 184]. Aunque la sinterización por este proceso es bastante sensible a la composición del material, tiene la ventaja de proceder a baja temperatura y requiere menos tiempo de tratamiento generando compactos con mejores propiedades eléctricas y mecánicas. Utilizando emisión láser es posible también conformar vitrocerámicos cuyas propiedades dependen principalmente de las fuerzas capilares que actúan como densificadoras del compacto reduciendo los efectos de la viscosidad durante la exposición selectiva a una fuente láser [185-187].

2.5 MODELOS DE SINTERIZACIÓN

Dentro del desarrollo histórico de la teoría de sinterización en vidrios, los principales aportes que han sido considerados desde el punto de vista fenomenológico se han dado a partir de los trabajos de Ya.I Frenkel [188], Kuckzinsky [189], Kingery [40], George Scherer [190, 191], J.K Mackenzie y R. Shuttleworth [192] y recientemente los trabajos de M.O Padro y E. D. Zanotto [137]. En los modelos de sinterización de partículas vítreas, los estados iniciales de contracción por flujo viscoso se explican por el modelo de Frenkel que es aplicado a compactos vítreos donde se forman cuellos entre las partículas y dejan poros esféricos cuya cinética de formación depende de la tensión superficial, la viscosidad y el tamaño de las partículas. Los modelos

desarrollados por Scherer donde también se incluyen partículas no esféricas, describen los estados intermedios donde predominan poros abiertos que coalescen por el efecto de la viscosidad y la tensión superficial. Para los estados finales de densificación, donde desaparece la porosidad se consideran también el efecto de la tensión superficial, la viscosidad y el tamaño de las partículas mediante el modelo de Mackenzie y Shuttleworth [68, 135, 145, 190, 191, 193-195]. Tratando de integrar todas las etapas de la cinética de sinterización y cristalización, se proponen los modelos actuales de M. Prado y E. Zanotto [137, 192, 196] los cuales consideran también los procesos de cristalización en forma concurrente con la sinterización, el factor geométrico y el empaquetamiento de las partículas según el número de partículas que las rodean y predecir así la forma final de compactación.

2.5.1 Modelo de Frenkel

Frenkel tomando como modelo el comportamiento de fluidez en los líquidos, destacó la influencia de la tensión superficial en los procesos de sinterización de partículas vítreas esféricas y monodispersas y describió la forma en la cual los centros de dos de estas partículas iguales se aproximan en las fases tempranas de densificación, y permite calcular su contracción [40, 41, 188, 189, 197]. Debido a la combinación de las partículas que aumentan el número de contactos entre ellas, el modelo de Frenkel es válido para el primer 10% de contracción lineal de compactados en verde cuya densidad relativa cambie de 0.6 a 0.8, donde la densidad relativa se define como la densidad del cuerpo dividida por la densidad del sólido libre de poros. La desaparición de estos poros fue corroborada por Kuczynski quien constató la validez del flujo viscoso y su dependencia con la tensión superficial, la temperatura y la viscosidad [198].

El modelo de Frenkel ofrece una descripción del inicio de la sinterización isotrópica de partículas esféricas monodispersas. Después de un tiempo t de sinterización, la contracción lineal (ΔL) concerniente a la longitud original de la muestra, L_0 , es dado por la Ecuación 2.23.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} t \quad \text{Ecuación 2-23}$$

donde $\eta(T)$ es la viscosidad en función de la temperatura, γ es la energía superficial vidrio-vapor (cuya dependencia con la temperatura es muy débil), y r es el radio inicial de la partícula. Para describir el cambio de la densidad durante la sinterización, se utiliza comúnmente la Ecuación 2.24. En esta ecuación, ρ_0 es la densidad inicial en verde y ρ_g es la densidad real del vidrio. Para explicar el efecto de la forma de la partícula en la cinética de sinterización, una constante empírica, denominada factor de forma K_s , se utiliza normalmente para ajustar los valores medidos. Los valores de los k_s usados en la literatura varían entre 1.8 y 3. Sin embargo, cuando se compara la cinética de la sinterización de partículas esféricas con la de las partículas irregulares (tales como partículas fracturadas), es diferente para las diversas formas, y aunque pueden tener la misma distribución de tamaño, no solamente debe considerarse las formas, sino también el empaquetamiento de la partícula. Así, el efecto verdadero de la forma de las partículas en la cinética de la sinterización merece una atención adicional.

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r}\right)^{-3} \quad \text{Ecuación 2-24}$$

La ecuación de Frenkel, (Ecuación 2.23) se utiliza realmente para un arreglo lineal de partículas. Si se considera la contracción en el volumen se puede utilizar la ecuación 2.24. Este paso asume comportamiento isotrópico de la sinterización en tres coordenadas espaciales, lo cual es equivalente a considerar un ordenamiento cúbico simple de partículas. Así, cada partícula debe tener seis vecinos y, por lo tanto, desarrollará seis cuellos de sinterización en el proceso. Sin embargo, los datos experimentales para un ordenamiento de partículas esféricas vítreas que tienen una distribución de tamaño estrecha demuestran que se presenta una distribución de cuellos (entre 3 y 8) por partícula y que el promedio es 5 [7]. Esta distribución varía para diversos sistemas y debe, por lo tanto, sea evaluada para cada caso.

2.5.2 El modelo de Mackenzie -Shuttleworth [2]

Este modelo se plantea para densidades relativas mayores ($\rho > 0.9$), cuando los poros son esféricos y aislados en el vidrio. La velocidad de densificación se calcula con la ecuación 2.25:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} (1 - \rho) \quad \text{Ecuación 2-25}$$

donde el a_0 es el radio inicial de los poros esféricos. La ecuación 2.25 se presenta en una forma simplificada, lo cual permite un tratamiento matemático simple [21]. Realmente, se considera, un radio $a(t)$, como un radio a_0 constante y un número fijo de poros. Esta aproximación subvalora ligeramente la cinética de sinterización para las últimas fases. Originalmente la cinética del modelo MS, sin las aproximaciones, se expresa de acuerdo a la ecuación 2-26

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{\gamma}{a(t)\rho(t)} \quad \text{Ecuación 2-26}$$

Aunque los límites de las partículas iniciales han desaparecido cuando la fase de MS se alcanza, la distribución de tamaño de poro se hereda de la distribución de tamaño de partícula inicial. En condiciones reales de laboratorio, la sinterización se da por encima de la temperatura de transición vítrea T_g . En este rango de temperaturas, la viscosidad $\eta(T)$ normalmente se describe por la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) ecuación 2.27 [23]:

$$\eta(T) = \eta_\infty e^{\frac{E_v}{R(T-T_0)}} \quad \text{Ecuación 2-27}$$

Donde R es la constante de los gases, T_0 es una constante empírica, E_v la energía de activación aparente asociada al transporte molecular por el flujo viscoso, y η_∞ la viscosidad a una temperatura infinita, aunque en el modelo se deben usar valores medidos de viscosidad como un parámetro de entrada en las simulaciones. La energía de la superficie puede estimarse de la composición del vidrio. Los otros parámetros pertinentes deben ser medidos.

2.5.3 El modelo de Scherer [3]

Mackenzie y Shuttleworth (MS) [192] desarrollaron un modelo para explicar los últimos pasos de la sinterización de una matriz con poros esféricos monodispersos. Este modelo se aplica mejor para densidades relativas de 0.9., quedando un vacío entre las densidades de 0.8 y 0.9, que ninguno de los modelos explica. Este vacío es mayor aun cuando la densidad inicial del compacto es aproximadamente 0.15, como en el caso de los materiales derivados de la técnica sol- gel. Este problema fue analizado por Scherer, quien consideró una serie geométrica de partículas en la estructura de geles secos. Las suposiciones de Scherer son similares a las de Frenkel: La energía por flujo viscoso se supone que es igual a la energía resultante por la reducción en el área de la superficie. El modelo describe con precisión la sinterización desde una densidad relativa muy baja, 0.15, a hasta 0.94. Como este modelo también se puede aplicar a la densificación de compactos con altas densidades en verde, (incluso para arreglos de la partícula que son al contrario de aquéllos de los geles secos), sus resultados son casi insensibles a los rasgos geométricos. Por ejemplo, los resultados de Scherer y modelos de Frenkel casi coinciden para el primer 10% de encogimiento lineal. El modelo de Scherer fue substancialmente aplicado para la sinterización de SiO_2 puro producido por la hidrólisis bajo llama de SiCl_4 , teniendo en cuenta la distribución de tamaños de poro. En este caso, se requiere para los cálculos los datos de distribución de tamaños de poro [4,5].

El modelo de Scherer [3] usa una unidad estructural que se imagina como una serie cúbica de cilindros que describe una microestructura de baja densidad propia de los geles secos. Los cilindros representan cordones de partículas. Dado que las partículas, en este caso, se alinean a lo largo de los bordes de la unidad estructural, cada partícula tiene un número pequeño de vecinos y un número pequeño de contactos. Este modelo es el único que considera la cinética de sinterización de este tipo de estructura. La geometría de la unidad estructural es muy semejante a la geometría de las partículas condensadas, pero desde que los cálculos son insensibles a la geometría asumida en diferentes modelos, la geometría del cilindro se ha aplicado a los sistemas de alta densidad con buenos resultados [24]. El modelo también resuelve el problema de describir las densidades intermedias, sobre todo cuando se inicia con compactos de baja densidad. El modelo de Scherer fue desarrollado considerando la distribución de tamaño de poros medida por porosimetría de mercurio, aunque esta medida depende del tamaño de los poros y la presión usada durante la medida. Así, la información de la porosimetría de mercurio no siempre refleja la distribución de poros real y puede ser una fuente de problemas.

2.5.4 El modelo de Clusters

El modelo de Clusters [6] permite considerar simultáneamente las etapas de F y MS para grupos de partículas con tamaños diferentes, y fue desarrollado para describir la sinterización de polvos vítreos para cualquier distribución de tamaño de partícula. El modelo de Clusters [6] está basado en el hecho experimental que las partículas pequeñas se agrupan preferencialmente en los espacios libres que dejan partículas mayores y sinterizan más rápidamente. Este modelo considera la contracción de la muestra como la suma del parcial de la contracción de varios Clusters, donde cada uno consiste en partículas igualmente clasificadas según tamaño y cada una exhibe un comportamiento de F y MS independiente. El modelo en su conjunto evalúa Clusters

con la distribución real de tamaños de partícula. Como resultado de estas ideas, tres etapas de sinterización ocurren para compactos de polvo vítreos: una primera etapa pura de "Frenkel" (cuando todos los Clusters están en el régimen de F), seguido por una etapa mixta de "Frenkel/Mackenzie-Shuttleworth", y una tercera etapa pura de "Mackenzie-Shuttleworth" (cuando todos los Clusters están en el régimen de MS).

El modelo permite incluir los valores iniciales de empaquetamiento y fracción cristalizada y los cálculos se efectúan considerando los valores de la densidad para cada intervalo de tamaño de partícula, porque no siempre es posible describir la distribución de tamaños de partícula como funciones analíticas simples. Trabajando con las sumas en lugar de las integrales es posible usar la distribución de tamaño de partícula que es fácilmente medida.

El modelo de Clusters plantea la densificación de partículas de vidrio que tienen una distribución del tamaño. Giess et al. [22] informó que un análisis de MS puro no describe las fases finales de sinterización de partículas vítreas irregulares de cordierita con distribución de partículas polidispersas. Este resultado se debe a una diferencia entre las velocidades de sinterización de las partículas más pequeñas con respecto a las partículas de mayor tamaño, dando evidencia experimental de que los procesos de F y de MS pueden ocurrir simultáneamente en una muestra que tiene una amplia distribución de tamaño de partícula. Entonces, para partículas vítreas con distribución polidispersas con una fracción volumétrica V_r de partículas de radio r , la ecuación 2.28 permite describir detalladamente la cinética del densificación a una temperatura dada.

$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F(r,t) \xi_r \theta(t_{0.8} - t) + \rho_{MS}(t) \theta(t - t_{0.8})] v_r}{\sum_r [\xi_r \theta(t_{0.8} - t) + \theta(t - t_{0.8})] v_r}$$

Ecuación 2-28

La ecuación 2.28 considera la densidad $\rho(r,t)$ relativa a cada grupo de partículas con un tamaño de partícula r , en función del tiempo t . Durante la fase de sinterización de Frenkel la condición $\rho(r,t) = \rho_F(r,t) < 0.8$ se calcula usando la ecuación 2.23. La condición $\rho(r,t) = \rho_{MS}(r,t) > 0.8$ se calcula de la ecuación de Mackenzie-Shuttleworth (Ecuación 2.25). Para cada grupo de partículas en función de su tamaño, el paso del régimen de F a MS se da usando funciones de paso $\theta(X)$ que tienen valores de la unidad para $\theta(X)$ positivo y nulo para $\theta(X)$ negativo, alternando así entre 1 y 0.

ξ_r es la habilidad para formar cuellos de cada partícula que tiene tamaño r y que puede calcularse de la distribución de tamaño de partícula usando la expresión de la ecuación 2.29

$$\xi_r = 1/rc$$

Ecuación 2-29

Donde c depende de la distribución de tamaño de partícula.

El radio del poro a_0 Ecuación 2.30 se ajusta para cada grupo de clusters para asegurar una función continua $\rho(r,t)$ en $t = t_{0.8}$.

La ecuación 2.30 puede escribirse explícitamente como Ecuación 2.30 para $\xi_r = 1$ (que corresponde a un estrecho rango en la distribución de tamaños de partícula).

$$\rho(t) = \sum_r \left[\frac{\rho_0}{\rho_g \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r}\right)^3} \theta(t_{0.8} - t) + \left(1 - \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_g}\right) e^{\left(\frac{-3\gamma t}{2a_0(r)\eta(T)}\right)}\right) \theta(t - t_{0.8}) \right] v_r$$

Ecuación 2-30

Además, para describir la sinterización de partículas vítreas reales se debe considerar el número de cuellos que cada partícula desarrolla con sus vecinas. Experimentalmente se ha encontrado que el número real de cuellos por partícula en compactos en verde de polvos vítreos monodispersos es de 3 a 8, con un valor promedio de aproximadamente 5 cuellos por partícula [7]. Este valor difiere con el esquema de Scherer de arreglo de la partícula donde cada partícula debe tener o 2 o 6 contactos con partículas vecinas (es decir, partículas en el borde o en la esquina de la unidad estructural).

En compactos reales, algunas partículas pueden carecer de cuellos. Hay dos posibles razones: un hueco entre dos partículas vecinas (contacto frustrado) o una falta de vecinos que crea un “agujero” en estructuras ordenadas al azar. Ambos tipos de defectos en los cuellos reducen la velocidad de densificación.

El concepto de “habilidad para formar cuellos - ξ_r ”, se introduce para considerar la formación de cuellos entre las partículas con tamaños diferentes, considerando así la suposición de que las partículas forman Clusters. En general, los datos necesarios para calcular las cinéticas de sinterización de vidrios que no desvitrifican son: la viscosidad en función de la temperatura, la energía superficial de vidrio-gas, tamaño de partícula y de poro, y la historia térmica. Si las partículas no son esféricas, el factor (empírico) de la forma también se necesita. El modelo de los Clusters también permite introducir el número de cuellos que cada partícula forma con sus vecinas. Si hay cristalización simultánea, las impurezas sólidas pre-existentes (o cristales) en las partículas vítreas, ocasionan que no todos los contactos de la partícula-partícula están disponibles para el flujo viscoso [7-9]. En este caso se puede tomar en consideración el número de sitios de la cristalización y la velocidad de crecimiento de los cristales como una función de la temperatura. Finalmente, cuando todos los Clusters de partícula están en el régimen de MS, el modelo de Clusters tiene la ventaja adicional de considerar la distribución de tamaño de poro.

Es común en la modelación de la sinterización de vidrios ajustar la densidad medida a la teórica considerando la viscosidad como un parámetro libre, y entonces comparar la viscosidad obtenida con los datos modelados. Cuando este procedimiento se usa, debe tenerse presente los efectos adicionales en la cinética de la sinterización, como una reducción en la velocidad de densificación debido a la cristalización o a un aumento en la densificación debido a la presencia de los bordes agudos o partículas que tienen el factor de forma mayor que 1 (por ejemplo, para los polvos puntiagudos). Para evitar estos problemas, se debe usar la curva de viscosidad experimental como un parámetro de entrada en el modelo.

2.5.5 Sinterización isotérmica con cristalización concurrente

Si la cristalización ocurre durante la sinterización, el flujo viscoso se obstaculiza perceptiblemente y se reduce la velocidad de la sinterización. Cuando todas las superficies de la partícula se cristalizan, se reduce la sinterización (por flujo viscoso) y se genera un cuerpo poroso completa o parcialmente cristalizado [7-10]. Sin embargo, la sinterización y la cristalización concurrentes tienen una importancia tecnológica significativa, puesto que varios productos vitrocerámicos son elaborados por la ruta de sinterización por flujo viscoso seguida por cristalización controlada [11].

La cinética de la cristalización homogénea o heterogénea es bien descrita por la ecuación de las transformaciones de la fase de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [12]. Para calcular la fracción superficial transformada a una temperatura y tiempo dados, se necesita saber la densidad de los sitios de nucleación, N_s (para la cristalización superficial), la velocidad de crecimiento cristalino, $U(T)$, y la forma cristalina para cada fase cristalina.

Algunos trabajos se han centrado en aplicaciones complejas de la sinterización y la cristalización concurrentes [13],[14] y [15]. Sin embargo, estos artículos se ocuparon de las condiciones para evitar la cristalización antes de sinterizar. Scherer [16] estudió el efecto de inclusiones sólidas en la contracción de compactos y discutió brevemente los efectos de la cristalización. Müller et al. [17], Gutzow et al. [18] y Zanotto et al. consideran la sinterización con la cristalización concurrente. El efecto adicional del tamaño de partícula finito en la cinética de cristalización fue estudiado por Weinberg [19].

Usando la propuesta de Müller et al. [17], el modelo de los Clusters se extiende para describir la concurrencia de la sinterización y de la cristalización superficial en los experimentos isotérmicos y no isotérmicos [89]. El modelo como tal considera el efecto de la cristalización superficial en la velocidad de la sinterización, un acercamiento que se diferencia del de Uhlmann et al. [13], quien consideró la cristalización del volumen, la sinterización y la cristalización tratadas como procesos independientes. El modelo también predice la cinética de la sinterización y la distribución de tamaños del poro de las partículas vítreas que tienen su superficie parcialmente cristalizada al principio de la sinterización [7]. En sistemas verdaderos, una fracción superficial cristalizada preexistente o las impurezas sólidas en las partículas afectan fuertemente la cinética de la sinterización.

2.5.6 Sinterización isotérmica con cristalización coexistente

La mayoría de polvos vítreos tienden a cristalizar desde la superficie cuando son tratados térmicamente [25], y cualquier fragmento de la superficie que cristalice reduce la velocidad de la cinética de sinterización inhibiendo el flujo viscoso. Por consiguiente, es importante entender el efecto de cristalización de la superficie en la cinética de sinterización. Para compactos de partículas vítreas, se asume el caso más típico: la nucleación heterogénea de cristales esféricos que crecen con una velocidad lineal, $U(T)$, en un número fijo de sitios por unidad de área, N_s . En este caso, la teoría JMAK [12] predice la fracción de superficie cristalizada α_s :

$$\alpha_s = 1 - e^{(-\pi N_s U(T)^2 t^2)} \quad \text{Ecuación 2-31}$$

donde t es el tiempo de tratamiento isoterma. Müller et al.[17] asumieron que, sin tener en cuenta el modelo de sinterización, la velocidad de cristalización debe disminuir en proporción a la fracción vítrea superficial que permanece después de la cristalización. Proponen la ecuación 2.32 que relaciona la proporción de densificación isotérmica.

$$\frac{d\rho_c}{dt} = \frac{d\rho}{dt} (1 - \alpha_s) \quad \text{Ecuación 2-32}$$

donde ρ_c es la densidad relativa del compacto sinterizado de partículas vítreas incluyendo el efecto de la cristalización superficial.

Considerando la fracción cristalizada α_s de la Ecuación 2.32 e insertando las expresiones apropiadas para $d\rho/dt$ de la ecuaciones 2.24 y 2.25 en la ecuación 2.32, e integrando, se llega a las ecuaciones 2.33 y 2.34 para los casos de Frenkel y Mackenzie-Shuttleworth, respectivamente:

$$\rho_{c,F}(t) = \rho_0 + \frac{3C\rho_0 x_f^3}{\eta(T)} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{\eta(T)} t'\right)^{-4} e^{-\pi N_s U(T)^2 t'^2} dt'$$

Ecuación 2-33

$$\rho_{c,MS}(t) = \rho_0 + (1 - \rho_0) \left(\frac{C' x_f}{\eta(T)}\right) \int_0^t e^{\left(\frac{-C' t}{\eta(T)}\right)} e^{-\pi N_s U(T)^2 t'^2} dt'$$

Ecuación 2-34

Donde $C = 3\gamma/8r$ y $C' = 3\gamma/2a_0$

En la ecuación 2.33, el X_f representa la fracción vítrea superficial de las partículas antes de la sinterización. Cuando la superficie de la partícula es prístina, el $X_f = 1$. Adicionalmente, la probabilidad que un cuello entre las partículas del tipo vítrea - vítrea es X_f^2 . Cuando se consideran ambos efectos, el término X_f^3 aparece en la Ecuación 2.33 y sólo X_f aparece en la Ecuación 2.34, porque los cuellos no son considerados en el régimen MS. Las ecuaciones 2.33 y 2.34 pueden extenderse al caso en el que exista más de una fase cristalina. Por lo tanto la sinterización isotérmica de compactos de partículas con distribución de tamaños polidispersos y con cristalización concurrente puede tratarse introduciendo las ecuaciones 2.33 y 2.34 en la ecuación 2.28.

2.5.7 Sinterización no isotérmica con cristalización concurrente

En algunas situaciones, dependiendo de las velocidades de sinterización y cristalización, una parte sustancial de estos procesos pueden ocurrir durante el proceso de calentamiento. Así, es fundamental poder simular la sinterización y el grado de cristalización obtenidos durante el calentamiento antes de alcanzar la temperatura final de tratamiento térmico. El tiempo, t , es el tiempo puede tratarse como una variable dependiente de la temperatura, como el $dt = dT/q$ donde q es la velocidad de calentamiento constante. Haciendo el cambio apropiado de variables y teniendo en

cuenta la velocidad de calentamiento, la fracción cristalizada en la superficie está dada por la ecuación 2.35

$$\alpha_s(T) = 1 - e^{-\pi \frac{N_s}{q^2} \left(\int_{T_g}^T U(T') dT' \right)^2}$$

Ecuación 2-35

Donde T_g es la temperatura de transición vítrea y T es la temperatura de sinterización alcanzada al final del tratamiento térmico. La velocidad de densificación para las fases de F y MS puede escribirse en forma similar. De las ecuaciones 2.23, 2.32 y 2.35 se llega a las Ecuaciones 2.36 y 2.37, las cuales especifican las ecuaciones de cinética de sinterización de Frenkel con cristalización concurrente superficial para un proceso isotrópico y no-isotérmico.

$$\frac{\Delta L}{L_0}(T) = \frac{C}{q} \int_{T_g}^T \frac{1 - \alpha_s(T')}{\eta(T')} dT'$$

Ecuación 2-36

$$\rho_{c,F}(T) = \frac{\rho_0}{\left[1 - \frac{C}{q} \int_{T_g}^T \frac{1 - \alpha_s(T')}{\eta(T')} dT' \right]^3}$$

Ecuación 2-37

La expresión de MS correspondiente a las ecuaciones 2.25, 2.32 y 2.35 es:

$$\rho_{c,MS}(T) = \rho_0 + (1 - \rho_0) \left(\frac{C'}{q} \right) \int_{T_g}^T e^{\left(\frac{-C'}{q} \int_{T_g}^T \frac{dT}{\eta(T)} \right)} \frac{(1 - \alpha_s(T'))}{\eta(T')} dT'$$

Ecuación 2-38

Para simplificar, las ecuaciones 2.36 y 2.37 la superficie de las partículas se consideran libres de inclusiones sólidas (prístina o totalmente vítrea) que podría afectar el parámetro de flujo viscoso usando $X_f = 1$.

La sinterización no isotérmica con cristalización concurrente de partículas con distribución polidispersa puede tratarse introduciendo las ecuaciones 2.36 y 2.37 en la ecuación 2.28. Con estas ecuaciones y procesando adecuadamente los parámetros físicos del vidrio (la tensión superficial, viscosidad, velocidad de crecimiento de los cristales, número de sitios activos en la superficie, distribución de tamaño de partícula y densidad en verde), la cinética de densificación (ρ o ρ_c vs tiempo) puede predecirse a cualquier temperatura. Otra aplicación es la posibilidad de predecir la distribución de tamaño de poros en cualquier momento de la densificación durante la etapa de densificación de MS. Con la excepción de $U(T)$ -qué debe medirse-las otras variables pueden calcularse a partir de la composición del vidrio (η , γ) o pueden usarse como los parámetros de la simulación (N_s , V_r , ρ_0).

2.5.8 La cristalización hacia el volumen de la partícula vítrea

La mayoría de los análisis de competencia entre el sinterización y cristalización sólo tienen en cuenta la cristalización interna [10,13,14] o cristalización superficial [7,8,17]. Tales cinéticas fueron estudiadas por el Gutzow et al. [18].

La cristalización interior es típicamente despreciable porque, en la práctica, el efecto de la cristalización en el volumen (la nucleación de cristales en el volumen y surgiendo hacia la superficie de la partícula) es generalmente menor que la cristalización de la superficie. Sin embargo, si el crecimiento de los cristales tiene densidades que significativamente difieren de la del vidrio, la variación de densidad debe ser considerada al calcular la evolución de la densidad relativa [18].

2.6 REFERENCIAS

1. Lichtenstein, A.I.R.O.J., *Anisotropic thermal expansion in the silicate B-eucryptite: A neutron diffraction and density functional study*. Physical Review B, 1998. **58**(10): p. 6219-6223.
2. Scheidler, H. and E. Rodek, *Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics*. Am Ceram Soc Bull, 1989. **68**(11): p. 1926-1930.
3. Rawson, H., *Properties and applications of glass*. Glass science and Technology 3. Vol. 3. 1980, Amsterdam, New York: Elsevier Scientific Publishing Company. 318.
4. Stookey, S.D., *Low expansion glass-ceramic and method of making it*. 1964: United States
5. Sprengard, R., et al., *On the interpretation of the experimental Raman spectrum of -eucryptite LiAlSiO₄ from atomistic computer modeling*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **274**(1-3): p. 264-270.
6. Hongwu Xu, P.J.H., and George H. Beall, *Phase transitions induced by solid solution in stuffed derivatives of quartz: A powder synchrotron XRD study of the LiAlSiO₄-SiO₂ join*. American Mineralogist, 2000. **85**: p. 971-979.
7. Hongwu Xu, *,† Peter J. Heaney,^{1,‡} Alexandra Navrotsky,^{1,†} Letitia Topor,¹ And Jun Liu², *Thermochemistry of stuffed quartz-derivative phases along the join LiAlSiO₄-SiO₂*. American Mineralogist, 1999. **84**(1360-1369).
8. Amini, M.M., Z. Mehraban, and S.J.S. Sabounchei, *Sol-gel processing of [beta]-eucryptite: an ²⁷Al nuclear magnetic resonance investigation in sol stage*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **78**(1): p. 81-87.
9. Aksel, C., et al., *Thermal shock behaviour of magnesia-spinel composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(9): p. 2839-2845.
10. Hu, A.-M., et al., *Effect of nucleation temperatures and time on crystallization behavior and properties of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **98**(2-3): p. 430-433.
11. Hans, B. and K. Dieter, *Low Thermal Expansion Glass Ceramics* 2ed. Schott Series on Glass and Glass Ceramics. 2005: Springer.
12. Holand, W., and Beall, G., *Glass-Ceramic Technology*. The American Ceramic Society. 2002, Westerville, USA.
13. Vogel, W., *Glass Chemistry*. 1994, Berlin, New York: Springer-Verlag.
14. Zarzycki, J., *Glasses and the Vitreous State*. 1991, New York: Cambridge University Press. 505.

15. Simmons, J.H., D.R. Uhlmann, and G.H. Beall, *Nucleation and crystallization in glasses*. Advances in ceramics. Vol. 4. 1981, Ohio: The American Ceramic Society, Inc.
16. McMillian, P.W., *Glass-Ceramics*. Non-Metallic solids. Vol. 1. 1964, London and New York: Academic Press Inc. 343.
17. Dymshits, O.S., et al., *Structural characteristics and spectral properties of novel transparent lithium aluminosilicate glass-ceramics containing (Er,Yb)NbO₄ nanocrystals*. Journal of Luminescence, 2015. **160**(0): p. 337-345.
18. Lilensten, L., et al., *Kinetic study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramics containing MgO and ZnO*. Ceramics International, 2014. **40**(8, Part A): p. 11657-11661.
19. Wu, Y.-H., K.-C. Hsu, and C.-H. Lee, *Effects of B₂O₃ and P₂O₅ doping on the microstructure evolution and mechanical strength in a lithium aluminosilicate glass-ceramic material with TiO₂ and ZrO₂*. Ceramics International, 2012. **38**(5): p. 4111-4121.
20. Goharian, P., et al., *Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass-ceramic*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(4-5): p. 208-214.
21. Krause, H.B.D., *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*. Schott Series on Glass and Glass Ceram, ed. P.D.D.K. Dr. Hans Bach. 2007: Springer Berlin Heidelberg.
22. Strnad, Z., *Glass-Ceramic Materials*. Glass -Science and Technology 8., ed. n.a.c.i.g. Liquid phase separation. Vol. 8. 1986, New York: Elsevier Science.
23. Stookey, S.D., *Photosensitive Glass*. Ind. Eng. Chem., 1949. **41**(4): p. 856 - 861.
24. Stookey, S.D., *Recent Developments in Radiation-Sensitive Glasses*. Ind. Eng. Chem., 1954. **46**(1): p. 174 - 176.
25. Stookey, S.D., *Catalyzed crystallization of glass in theory and practice*. Ind. Eng. Chem., 1959. **51**(7): p. 805-808.
26. Stookey, D., *Method of making ceramics and product thereof*. 1960: U.S.A.
27. Stookey, D., *Explorations in Glass*. 2000, Westerville, Ohio: American Ceramic Society.
28. Mazurin, O., *The history and tendencies of investigations into the properties of glasses from the early 20th century to the present day revisited*. Glass Physics and Chemistry, 2006. **32**(2): p. 141-145.
29. Höland, W. and G. Beall, *Glass-Ceramic Technology*. 2002, Westerville, Ohio: The American Ceramic Society.
30. Pannhorst, W., *Glass ceramics: State-of-the-art*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **219**: p. 198-204.
31. Priller, S., G.H. Frischat, and L.D. Pye, *Strengthening of glass through surface crystallization of [beta]-spodumene ss*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **196**: p. 144-149.
32. James, P.F., *Glass ceramics: new compositions and uses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **181**(1-2): p. 1-15.
33. Petzoldt, J. and W. Pannhorst, *Chemistry and structure of materials for high precision optical applications*. J. Non-Cryst. Solids, 1991. **129**: p. 191-198.
34. Pincus, A.G., *Applications of Glass-Ceramics*. 1971: p. 210-222.
35. Sakamoto and A.S. Yamamoto, *Fabrication of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic ferrules by precision drawing of crystallized preforms*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2003. **38**: p. 2305-2310.
36. Riello, P., et al., *Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system of interest for their transparency properties*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **288**(1-3): p. 127-139.

37. Xia, H., et al., *Preparation and optical spectroscopy of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses containing divalent and trivalent europium ions*. *Materials Letters*, 2002. **53**: p. 277-281.
38. Giuseppe Isgrò, C.J.K., Hang Wang and Albert J. Feilzer, *The influence of multiple firing on thermal contraction of ceramic materials used for the fabrication of layered all-ceramic dental restorations*. *Dental Materials*, 2005. **21**(6): p. 557-564.
39. Pannhorst, W., *Recent developments for commercial applications of low expansion glass ceramics*. *Glass Technology*, 2004. **45**(2): p. 51-53.
40. Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Grain growth, sintering and vitrification*, in *Introduction to ceramics*. 1976, John Wiley & Sons: New York. p. 320-381.
41. Giess, E.A., J.P. Fletcher, and I.W. Herron, *Isothermal sintering of cordierite-Type glass powders*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984. **67**(8): p. 549-552.
42. Ravinovich, E.M., *Review Preparation of glass by sintering*. *Journal of Materials Science*, 1985. **20**: p. 4259-4297.
43. Clark, T.J. and J.S. Reed, *kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powders*. American Ceramic Society, 1986. **69**(11): p. 837-846.
44. Reed, J.S., *Principles of Ceramics Processing*. 2nd ed. 1995, New York: John Wiley & Sons, Inc. 688.
45. Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*. 1995: Marcel Dekker Inc.
46. Zanutto, E.D., *The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization*. *Thermochimica Acta*, 1996. **280-281**: p. 73-82.
47. Zanutto, E.D., *Surface nucleation in a diopside glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991. **130**(2): p. 217-219.
48. Ohlberg, S.M. and D.W. Strickler, *Determination of percent Crystallinity of partly devitrified glass by X-ray diffraction*. 1962.
49. Beall, G.H. and D.A. Duke, *Transparent glass-ceramics*. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 1969. **4**(4): p. 340-352.
50. Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Phase transformations, glass formation, and glass-ceramics.*, in *Introduction to ceramics*. 1976, John Wiley & Sons: New York. p. 320-381.
51. Rocherullé, J. and T. Marchand, *Nonisothermal devitrification study of an aluminosilicate glass matrix*. *Materials Research*, 2000. **35**: p. 9-14.
52. Cattel, M.J., et.al. , *The crystallization of an aluminosilicate glass in the k₂O-Al₂O₃-SiO₂ system*. *Dental Materials*, 2005(21): p. 811-822.
53. Goswami, M., et al., *Crystallization behaviour of Li₂OZnOSiO₂ glass-ceramics system*. *Ceramics International*, 2006. **In Press, Corrected Proof**.
54. Prado, M.O. and E.D. Zanutto, *Glass sintering with concurrent crystallization*. *Comptes Rendus Chimie*, 2002. **5**(11): p. 773-786.
55. Boccaccini, A., et al., *Densification and crystallization of glass powder compacts during constant heating rate sintering*. *Materials Science and Engineering A*, 1996. **Volume 219**(1-2): p. 26-31.
56. Knickerbocker, S., A.H. Kumar, and I.W. Herron, *Cordierite Glass- Ceramics for multilayer ceramic packaging*, in *American ceramic society bulletin*, T.a.c. society, Editor. 1993.
57. Shyu, J.-J., C.-Y. Wang, and T.-Y. Chang, *Controlled Phase Transformations by Glass Particle Size in Spodumene and Cordierite Glass-Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society* 1996. **79**(7): p. 1971-1974.

58. Chang, C.K., D.L. Mao, and J.S. Wu, *Characteristics of crystals precipitated in sintered apatite/wollastonite glass ceramics*. *Ceramics International*, 2000. **26**(7): p. 779-785.
59. Höland, W., V. Rheinberger, and E. Apel, *Glass crystallisation in dental materials*. *Glass Technology*, 2004. **45**(2): p. 74-77.
60. Norbert Krämer, R.F., *Clinical performance of bonded leucite-reinforced glass ceramics inlays and onlays after eight years*. *Dental Materials*, 2005(21): p. 262-272.
61. Agathopoulos, S., et al., *A new model formulation of the SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-MgO-CaO-Na₂O-F glass-ceramics*. *Biomaterials*, 2004.
62. Ferraris, M. and E. Verne, *Viscous phase sintering of particle-reinforced glass matrix composites*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996. **16**(4): p. 421-427.
63. Vollath, D., D.V. Szabo, and J. Hauelt, *Synthesis and properties of ceramic nanoparticles and nanocomposites*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997. **17**(11): p. 1317-1324.
64. Ferraris, M., et al., *Glass matrix composites from solid waste materials*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001. **21**(4): p. 453-460.
65. Jean, J.-H., T.H. Kuan, and T.K. Gupta, *Crystallization inhibitors during sintering of pyrex borosilicate glass*. *Journal of Materials Science Letters*, 1995. **14**: p. 1068-1070.
66. Shyu, J.-J. and H.-H. Lee, *Sintering, Crystallization, and Properties of B₂O₃/P₂O₅-Doped Li₂O·Al₂O₃·4SiO₂ Glass-Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995. **78**(8): p. 2161-2167.
67. Boccaccini, A.R., Stumpfe, W. et al., *Densification and crystallization of glass powder compacts during constant heating rate sintering*. *Materials Science and Engineering. A*, 1996. **219**: p. 26-31.
68. Scherer, G.w., *Viscous Sintering of a Bimodal Pore-Size Distribution*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984. **67**(11): p. 709-714.
69. Rahaman, M.N. and L.C. Jonghe, *Sintering of spherical glass powder under uniaxial stress*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990. **73**(3): p. 707-712.
70. Winter, W. and G. Muller, *Sintering and crystallization of glasses with roedderite-type composition (Na,K)₂Mg₅Si₁₂O₃₀*. *Glastech. Ber.*, 1992. **65**(6): p. 169-174.
71. Budd, M.I., *Sintering and crystallization of glass powder in the MgO-Al₂O₃-ZrO₂ system*. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 1993. **28**: p. 1007- 1014.
72. Fang, Y., et al., *Microwave sintering of flyash*. *Materials Letters*, 1996. **27**(4-5): p. 155-159.
73. Mendelson, M.I. and M.E. Fine, *Dependence of Fracture Energy on Grain Size for Subsidiary Cracking in Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1975. **58**(5-6): p. 262-262.
74. Shin-ichi, F., et al., *Preparation and ionic conductivity of [beta]-LiAlSiO₄ thin film*. *Solid State Ionics*, 2004. **167**(3-4): p. 325-329.
75. Hummel, F., *Introduction to phase equilibria in ceramic systems*. 1984, New York: Marcel Dekker, Inc.
76. Alpen, U.V., et al., *[beta]-eucryptite--a one-dimensional Li-ionic conductor*. *Electrochimica Acta*, 1977. **22**(7): p. 805-807.
77. Isaacs, T. and R. Roy, *The [alpha]-[beta] inversions in eucryptite and spodumene*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1958. **15**(3): p. 213-217.
78. Wu, S., et al., *Preparation of [beta]-spodumene-based glass-ceramic powders by polyacrylamide gel process*. *Materials Letters*, 2004. **58**(22-23): p. 2772-2775.
79. Buerger, M.J., *The stuffed derivatives of the silica structures*. *American Mineralogist*, 1954. **39**: p. 600-614.

80. Brackbill, C.E., H.A. McKinstry, and F.A. Hummel, *Thermal expansion of some glasses in the system Li₂O-Al₂O₃-SiO₂*. J. Am. Ceram. Soc., 1951. **34**: p. 107-109.
81. Skinner, B.J., *Thermal expansion*, in *Handbook of Physical Constants*, S.P.C. Jr, Editor. 1966, Geol. Soc. Am. Mem: New York. p. 75-95.
82. Shelby, J.E., *Viscosity and thermal expansion of lithium aluminosilicate glasses*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(12): p. 5885-5891.
83. Kang, U., et al., *Radiative properties of Nd-doped transparent glass-ceramics in the lithium aluminosilicate system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **278**(1-3): p. 75-84.
84. Schneider, G. and G. Petzow, *Thermal shock testing of ceramics- A new testing method*. J. Am. Ceram. Soc., 1991. **74**(1): p. 98-102.
85. Hanna, B. and R. Bohn, *Thermal conductivity of Li₂O.Al₂O₃.nSiO₂ Glass-ceramics between 5 and 100K*. J. Am. Ceram. Soc., 1991. **74**(12): p. 3035-3038.
86. Anusavice, K.J. and N.-Z. Zhang, *Chemical durability of Dicor and lithia-based glass-ceramics*. Dental Materials, 1997. **13**(1): p. 13-19.
87. Zhang, X.H., et al., *Infrared transmitting glasses and glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **In Press, Corrected Proof**.
88. Partridge, G. and S.V. Phillips, *Review of transparency in glass ceramics*. Glass Technology, 1991. **32**(3): p. 82-90.
89. Cornelius, K. and H. Cornelius, *Manual de mineralogía: basado en la obra de J. Dana 4ed.* 1997, Barcelona, Esp.: Reverté.
90. Jewell, J.M., et al., *Effect of Heat-treatment Temperature on the Properties of a Lithium Aluminosilicate Glass*. J. Am. Ceram. Soc., 1991. **74**(1): p. 92-97.
91. Xu, H., P.J. Heaney, and G.H. Beall, *Phase transitions induced by solid solution in stuffed derivatives of quartz: A powder synchrotron XRD study of the LiAlSiO₄-SiO₂ join*. American Mineralogist, 2000. **85**: p. 971-979.
92. Lichtenstein, A.I., et al., *Anisotropic thermal expansion in the silicate beta - eucryptite: A neutron diffraction and density functional study*. Phys. Rev. B, 1998. **58**(10): p. 6219-6223.
93. Mandal, S., et al., *Sintering characteristics of in situ formed low expansion ceramics from a powder precursor in the form of hydroxy hydrogel*. Ceramics International, 2004. **In Press, Corrected Proof**.
94. Tulyaganov, D.U., et al., *Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics from spodumene material*. Ceramics International, 2004. **30**(6): p. 1023-1030.
95. Bengisu, M. and R.K. Brow, *Effect of long-term heating and thermal cycling on thermal expansion, phase distribution, and microhardness of lithium aluminosilicate glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **331**(1-3): p. 137-144.
96. Khosrovani, N. and A.W. Sleight, *Strong anisotropic thermal expansion in oxides*. International Journal of Inorganic Materials, 1999. **1**(1): p. 3-10.
97. Fei, W.D. and L.D. Wang, *Thermal expansion behavior and thermal mismatch stress of aluminum matrix composite reinforced by [beta]-eucryptite particle and aluminum borate whisker*. Materials Chemistry and Physics, 2004. **85**(2-3): p. 450-457.
98. Navarro, J.M.F., *Nucleación y cristalización en vidrios*. Instituto de Cerámica y Vidrio, 1968. **Falta(Falta)**: p. 431-458.
99. Boccaccini, A.R., et al., *Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **In Press, Corrected Proof**.
100. MacMillan, P.W., *Glass-Ceramics*. 1964, London: Academic, Press Inc.
101. Lewis, M.H., *Glasses and glass-ceramics*. 1989: Chapman and Hall.

102. Anusavice, K.J. and N.-z. Zhang, *Effect of Crystallinity on Strength and fracture Toughness of Li₂O-Al₂O₃-CaO-SiO₂ Glass-Ceramics*. American Ceramic Society, 1997. **80**: p. 1353-1358.
103. Gutzow, I. and J. Shmelzer, *The Vitreous State-Structure, Thermodynamics, Rheology and Crystallisation*. 1995, Berlin, New York: Springer-Verlag.
104. McMillan, P.W., *Glass-Ceramics*. 1979 London, UK: Academic Press Inc. 225.
105. Paul, A., *Chemistry of Glasses*, ed. 2nd. 1990, Berlin, New York: Springer-Verlag. 384.
106. Gutzow, I. and J. Shmelzer, *The Vitreous State-Structure, Thermodynamics, Rheology and Crystallisation*. 1995, Berlin, New York: Springer-Verlag.
107. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, O.E.A., *Vitro-ceramicos:caracteristicas, propriedades e aplicacoes industriais*. Ceramica informacao, 1998. N°1: p. 85-92.
108. Zanotto, E.D., *Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **129**(1-3): p. 183-190.
109. Strnad, Z., *Glass-Ceramic Materials*. Glass -Science and Technology. Vol. 8. 1986, New York: Elsevier Science.
110. Fokin, V.M., et al., *Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(26-27): p. 2681-2714.
111. Fernández Navarro, J.M., *El vidrio*. 1991, Madrid: Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
112. Ray, C.S., W. Huang, and D.E. Day, *Crystallization Kinetics of a Lithia-Silica Glass: Effect of Sample Characteristics and Thermal Analysis Measurement Techniques*. J. Am. Ceram. Soc., 1991. **74**(1): p. 60-66.
113. Xu, X., C.S. RAY, and D.E. DAY, *Nucleation and Crystallization of Na₂O.2CaO.3SiO₂ glass by differential thermal analysis*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(5): p. 909-914.
114. Speyer, R.F., *Thermal Analysis of Materials*. 1993, New York: Marcel Dekker.
115. Zhu, J., Z. Bo, and D. Dong, *Crystallization kinetics of InF₃ based glass by differential scanning calorimetry*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **201**(1-2): p. 47-51.
116. Cheng, K., J. Wan, and K. Liang, *Isothermal DTA study on crystallization of mica composition-based glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **215**(2-3): p. 134-139.
117. Cheng, K., *Determining crystallization kinetic parameters of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass from derivative differential thermal analysis curves*. Materials Science and Engineering B, 1999. **60**(3): p. 194-199.
118. Rocherulle, J., *Nucleation and growth of a lithium aluminium silicate glass studied by differential thermal analysis*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(14-15): p. 2353-2361.
119. Takei, T., et al., *Crystallization kinetics of mullite from Al₂O₃-SiO₂ glasses under non-isothermal conditions*. European Ceramic Society, 2001. **21**: p. 2487-2493.
120. Ranasinghe, K.S., C.S. RAY, and D.E. DAY, *A generalized method for determining the crystal nucleation and growth rates in glasses by differential thermal analysis*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2002. **37**(3): p. 547-555.
121. Gupta, P.K., G. Baranta, and I.L. Denry, *DTA peak shift studies of primary crystallization in glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **317**(3): p. 254-269.
122. Donald, I.W., *Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345-346**: p. 120-126.
123. Ray, C.S., et al., *A new DTA method for measuring critical cooling rate for glass formation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(16-17): p. 1350-1358.

124. Nordmann, A. and Y.-B. Cheng, *Crystallization behaviour and microstructural evolution of a Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass derived from spodumene mineral*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1997. **32**: p. 83 - 89.
125. Rabinovich, E.M., *Preparation of glass by sintering*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1985. **20**(12): p. 4259-4297.
126. Giess, E.A., J.P. Fletcher, and L.W. Herron, *Isothermal sintering of cordierite-type glass powders*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(8): p. 549-552.
127. Abdel-Fattah, W.I., F.M. Ali, and R. Abdellah, *Lithia porcelains as promising breeder candidates -- II. Structural changes induced by fast neutron irradiation*. Ceramics International, 1997. **23**(6): p. 471-481.
128. Müller, R., *The influence of grain size on the overall kinetics of surface-induced glass crystallization*. Journal of Thermal Analysis, 1989. **35**: p. 823-835.
129. Shyu, J.-J., and Wang, C.-T., *Effect of particle size on the sintering of Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂ borosilicate glass composites*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1996. **31**: p. 5603-5607.
130. Müller, R., *Surface nucleation in cordierite glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **219**: p. 110-118.
131. Panda, P.C. and R. Raj, *Sintering and crystallization of glass at constant heating rates*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(8): p. 1564-1566.
132. Panda, P.C., W.M. Mobley, and R. Raj, *Effect of the heating rate on the relative rates of sintering and crystallization in glass*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(12): p. 2361-2364.
133. Low, N.N.M., *Fabrication of cellular structure composite material from recycled soda-lime glass and phlogopite mica powders*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1980. **15**: p. 1509-1517.
134. Scherer, G.W., *Cell Models for Viscous Sintering*. J. Am. Ceram. Soc, 1991. **74**(7): p. 1523-1531.
135. Boccaccini, A.R., P.A. Trusty, and D.M.R. Taplin, *Anisotropic shrinkage of barium-magnesium aluminosilicate glass powder compacts during sintering*. Materials Letters, 1995. **24**(4): p. 199-205.
136. Prado, M.O., E.D. Zanotto, and R. Müller, *Model for sintering polydispersed glass particles*. J. Non-Cryst. Solids, 2001. **279**: p. 169-178.
137. Kang, S.-J.L. and Y.-I. Jung, *A model for the Densification at Final Stage Sintering: Lattice and Grain Boundary Diffusion*. in *An International Conference on the Science, Technology & Applications of Sintering*. 2003. Penn State University
138. Holand, W., et al., *Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **In Press, Corrected Proof**.
139. Aloisi, M., A. Karamanov, and M. Pelino, *Sintered glass-ceramic from municipal solid waste incinerator ashes*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345-346**: p. 192-196.
140. Lambrinou, K., et al., *Densification and crystallisation behaviour of barium magnesium aluminosilicate glass powder compacts*. Journal of the European Ceramic Society, 1996. **16**(11): p. 1237-1244.
141. Cutler, I.B., *Sintering of Glass Powders During Constant Rates of Heating*. Journal of the American Ceramic Society, 1969. **52**(1): p. 14-17.
142. Varela, J. and E. Longo, *Principios de sinterizacao em estado solido-parte I: modelos teoricos*. Ceramica, 1984. **30**(172): p. 95-111.
143. Varela, J. and E. Longo, *Principios de sinterizacao em estado solido-parte II: sinterizacao de compactos reais*. Ceramica, 1984. **30**(172): p. 103-111.

144. Scherer, G.W., *Viscous Sintering under a Uniaxial Load*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(9): p. C-206-C-207.
145. Pascual, M.J., J. Pascual, and A. Duran, *Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy*. Physics and Chemistry of Glasses, 2001. **42**(1): p. 61-65.
146. Coon, D.N., *Simultaneous sintering and crystallization of MgO-Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass powder*. Journal of Materials Science Letters, 1988. **7**: p. 1181-1183.
147. Gouvea, D. and R.H.R. Castro, *Sintering: the role of interface energies*. Applied Surface Science, 2003. **217**(1-4): p. 194-201.
148. Shyu, J.-J. and H.-H. Lee, *Sintering, Crystallization, and Properties of B₂O₃/P₂O₅-Doped Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂ Glass-Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(8): p. 2161-2167.
149. Hornfeck, M., R. Clasen, and S. Rosenbaum, *Optical spectroscopy on glasses sintered from nanosized particles*. Journal of Molecular Structure, 1995. **348**: p. 461-464.
150. Su, C.F., et al., *Glass composition measurement using laser induced breakdown spectrometry*. Glass Technology, 2000. **41**(1): p. 16-21.
151. Karamanov, A., et al., *Properties of sintered glass-ceramics in the diopside-albite system*. Ceramics International, 2004. **30**(8): p. 2129-2135.
152. Clark, T.J. and J.S. Reed, *Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(11): p. 837-846.
153. Dukhin, S.S., et al., *Deactivated sintering by particle coating: the significance of static and dynamic surface phenomena*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **235**(1-3): p. 83-99.
154. Shyu, J.-J., C.-Y. Wang, and T.-Y. Chang, *Controlled Phase Transformations by Glass Particle Size in Spodumene and Cordierite Glass-Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(7): p. 1971-1974.
155. Eftekhari Yekta, B. and V.K. Marghussian, *Sintering of [beta].q.SS and gahnite glass ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(16): p. 2963-2968.
156. Francis, A.A., et al., *Crystallization kinetic of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda-lime cullet glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **333**(2): p. 187-193.
157. Cutler, I.B. and R.E. Henrichsen, *Effect of Particle Shape on the Kinetics of Sintering of Glass*. Journal of the American Ceramic Society, 1968. **51**(10): p. 604-604.
158. Pascual, M.J., et al., *Model for Sintering Devitrifying Glass Particles with Embedded Rigid Fibers*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(6): p. 1427-1434.
159. Karstetter, B.R. and R.O. Voss, *Chemical Strengthening of Glass-Ceramics in the System Li₂O-Al₂O₃-SiO₂*. Journal of the American Ceramic Society, 1967. **50**(3): p. 133-137.
160. Torres, R., H. Gasalla, and E. Pereira, *Surface chemistry study of polymorphic varieties of mechanically treated spodumene*. Reactivity of Solids, 1989. **7**: p. 53-60.
161. Deubener, J., R. Brueckner, and H. Hessenkemper, *Nucleation and crystallization kinetics on float glass surfaces*. Glastechnische Berichte, 1992. **65**(9): p. 256-266.
162. Ding, Y., A. Osaka, and Y. Miura, *Enhanced Surface Crystallization of b-Barium Borate on Glass due to Ultrasonic Treatment*. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**: p. 749-752.
163. Ding, Y., A. Osaka, and Y. Miura, *Stimulated surface crystallization of lithium niobate on tellurite glass due to ultrasonic treatment*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **178**: p. 103-108.

164. Schmelzer, J., et al., *Surface energy and structure effects on surface crystallization*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **183**(3): p. 215-233.
165. Muller, R., E.D. Zanotto, and V.M. Fokin, *Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **274**(1-3): p. 208-231.
166. Yong-Taeg, O., S. Fujino, and K. Morinaga, *Fabrication of transparent silica glass by powder sintering*. Science and Technology of Advanced Materials, 2002. **3**(4): p. 297-301.
167. Moon, K.S. and D.W. Fuerstenau, *Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene (LiAl[SiO₃]₂) from other aluminosilicates*. International Journal of Mineral Processing, 2003. **72**(1-4): p. 11-24.
168. Veltl, G., F. Petzoldt, and P.A. Pueschner. *Effects of microwaves on sintering processes*. 2004 [cited 2006 15/09/2006].
169. Hart, J.N., et al., *Challenges of producing TiO₂ films by microwave heating*. Surface and Coatings Technology, 2005. **198**(1-3): p. 20-23.
170. Ross, J.W., W.A. Miller, and G.C. Weatherly, *Computer simulation of sintering in powder compacts*. Acta Metallurgica, 1982. **30**(1): p. 203-212.
171. Liniger, E.G. and R. Raj, *Spatial Variations in the Sintering Rate of Ordered and Disordered Particle Structures*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(9): p. C-408-C-410.
172. Kim, K.-D., S.-H. Lee, and H.-K. Ahn, *Observation of nucleation effect on crystallization in lithium aluminosilicate glass by viscosity measurement*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **336**(3): p. 195-201.
173. Jacquet, C., C. Gauthier, and G. Thomas, *Geometric characterization of porous textures in sintered glass bead packing through image analysis, mercury porosimetry and gravimetry*. Powder Technology, 1994. **80**(1): p. 73-81.
174. Shih, W.Y., W.-H. Shih, and I.A. Aksay, *Elimination of an isolated pore: Effect of grain size*. Journal of Materials Research, 1995. **10**(4): p. 1000-10015.
175. Boccaccini, A.R., et al., *Creep and densification during anisotropic sintering of glass powders*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1995. **30**(22): p. 5652-5656.
176. Maximenko, A. and E. Olevsky, *Homogeneity of isostatic pressure-assisted sintering of agglomerated powder*. International Journal of Solids and Structures, 2005. **42**(2): p. 503-515.
177. Wan Y. Shih, W.-H.S., Ilhan A. Aksay, *Elimination of an isolated pore: Effect of grain size*. Journal of Materials Research, 1995. **10**(4): p. 1000.
178. Mei, S., J. Yang, and J.M.F. Ferreira, *The densification and morphology of cordierite-based glass-ceramics*. Materials Letters, 2001. **47**(4-5): p. 205-211.
179. Donald, I.W. and B.L. Metcalfe, *Thermal properties and crystallization kinetics of a sodium aluminophosphate based glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **348**: p. 118-122.
180. Cheng, Z., et al., *Crystallization Kinetics of Hard Spheres in Microgravity in the Coexistence Regime: Interactions between Growing Crystallites*. Physical Review Letters, 2001. **88**(1): p. 015501.
181. Chiang, Y., D.P.I. Birnie, and D. Kingery, *Physical Ceramics*. 1997, New York: John Wiley and Sons, Inc.
182. Hart, J.N., et al., *Formation of anatase TiO₂ by microwave processing*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004. **84**(1-4): p. 135-143.
183. Suresh Kumar, K., T. Mathews, and N.P. Bhat, *Study on thermal decomposition and sintering behaviour of internally gelled simulated inert matrix fuel*. Thermochemica Acta, 2005. **427**(1-2): p. 27-30.

184. Clementz, P. and J.N. Pernin, *Homogenization modeling of capillary forces in selective laser sintering*. International Journal of Engineering Science, 2003. **41**(19): p. 2305-2333.
185. Kolosov, S., et al., *Homogeneity aspects in selective laser sintering (SLS)*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. **177**(1-3): p. 348-351.
186. Goodridge, R., K. Dalgarno, and D. Wood. *Indirect selective laser sintering of an apatite-mullite glass-ceramic for potential use in bone replacement applications in Proceedings of the I MECH E Part H Journal of Engineering in Medicine*. 2006.
187. Frenkel, J., *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension*. J. Phys., 1945. **IX**(5): p. 385-391.
188. Kuczynski, G.C., *Study of the Sintering of Glass*. Journal of Applied Physics, 1949. **20**(12): p. 1160-1163.
189. Scherer, G.W., *Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory*. Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(5-6): p. 236-239.
190. Scherer, G.W. and D.L. Bachman, *Sintering of Low-Density Glasses: II, Experimental Study*. Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(5-6): p. 239-243.
191. Mackenzie, J.K. and R. Shuttleworth, *A phenomenological Theory of sintering*. Proc. Phys. Soc, 1949. **LXII**(12-B): p. 833- 852.
192. Scherer, G.W., *Viscous Sintering with a Pore-Size Distribution and Rigid Inclusions*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(10): p. C447-C448.
193. Scherer, G.W., *Sintering of Sol-Gel Films*. Sol-Gel Science and Technology, 1997: p. 353-363.
194. Scherer, G.W., *Sintering of Low-Density Glasses: III, Effect of a Distribution of Pore Sizes*. Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(5-6): p. 243-246.
195. Zanotto, E.D. and M.O. Prado, *Isothermal sintering with concurrent crystallisation of monodispersed and polydispersed glass particles, Part 1*. Phys. Chem. Glasses, 2001. **42**(3): p. 191-198.
196. Bondioli, F., et al., *A new glass-ceramic red pigment*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(14): p. 3593-3601.
197. Lange, F.F., *Sinterability of Agglomerated Powders*. J. Am. Ceram. Soc., 1984. **67**(3): p. 83-89.

3. EXPERIMENTAL

3 EXPERIMENTAL

Los vidrios estudiados en este trabajo, que pertenecen al sistema $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.X\text{SiO}_2$, tienen un gran interés tecnológico y científico por su alta velocidad de desvitrificación y el control de su cristalización es importante para diseñar vitrocerámicos en campos técnicos donde se requiera una buena resistencia al choque térmico [199]. Además, existen muy pocos estudios en materiales amorfos en este sistema, en los cuales se presenten de forma cuantitativa, los procesos de cristalización y sinterización que ellos puedan tener.

En términos generales, la metodología experimental involucra la obtención por fusión y ruta química de los materiales vítreos de composición $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.X\text{SiO}_2$ seguido de una adecuada caracterización química, térmica y estructural. Posteriormente, estos vidrios se trataron isotérmicamente a diferentes temperaturas y tiempos, además de las técnicas no isotérmicas de calorimetría en polvos amorfos para cuantificar las velocidades de crecimiento de los cristales. Así mismo, en compactos de polvos micrométricos de este material, se evaluó la densificación en función del tiempo y la temperatura de tratamiento isotérmico y también en procesos no isotérmicos. Tratando de predecir en forma cuantitativa los procesos iso y no isotérmicos de sinterización concurrente con la cinética de cristalización, la densificación de los compactos se modeló implementando el modelo de Clusters. Finalmente, se evaluaron las propiedades las propiedades dilatométricas y mecánicas de los materiales sinterizados obtenidos.

3.1 Vidrios conformados por fusión

3.1.1 Formulación de los vidrios

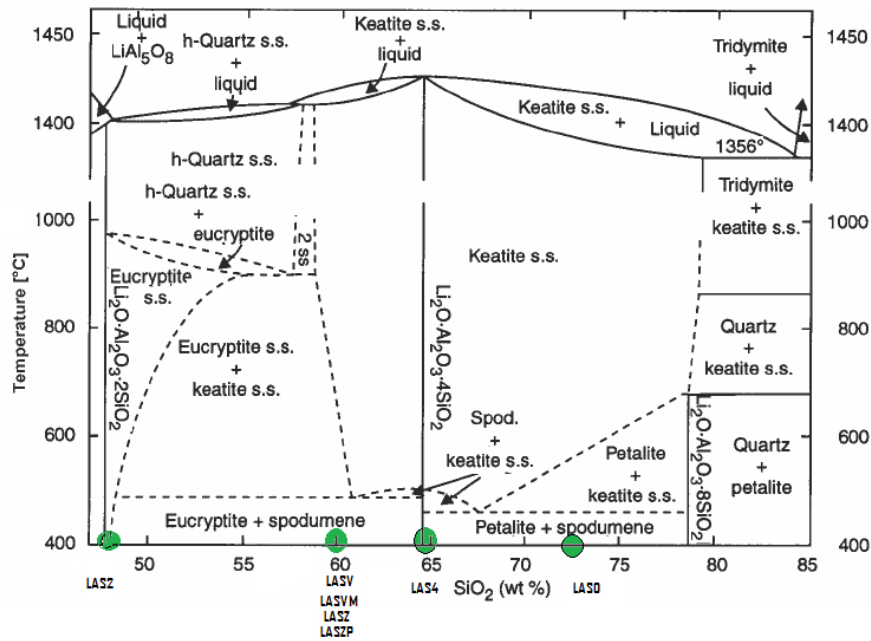
La nomenclatura y composiciones presentadas en la tabla 3.1, corresponden a los vidrios conformados por fusión. Las siglas de las muestras se indican según la composición. Las muestras LAS2, LAS4 y LAS6 corresponden respectivamente a las composiciones molares $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$; las muestras LASVM, LASVZ y LASVZP mantienen todas una relación molar $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4\text{SiO}_2$, y están modificadas respectivamente con un 4% de magnesio, óxido de zinc y mezcla de zinc con óxido de fosforo.

Tabla 3-1 . Nomenclatura y Composición molar de los vidrios conformados por fusión

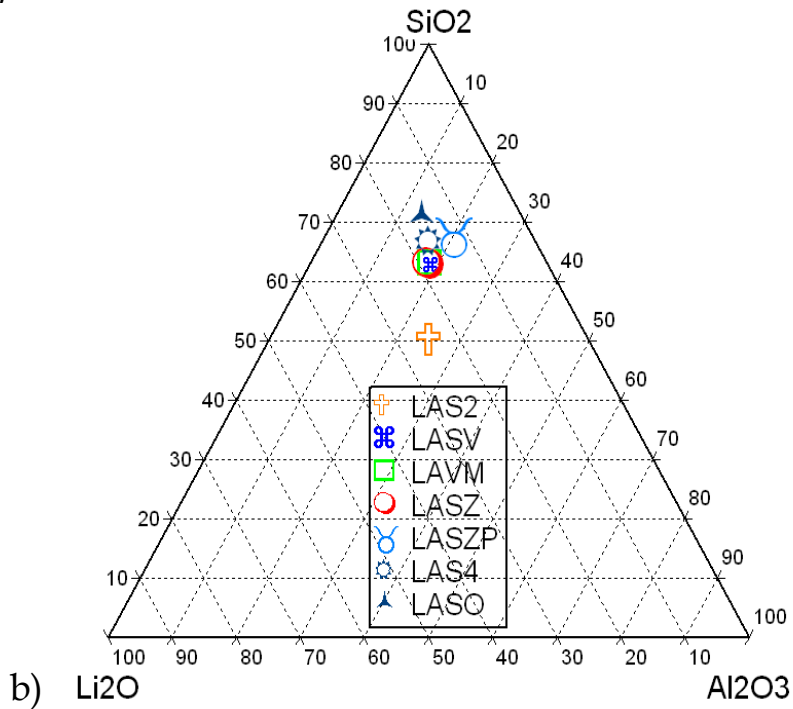
Muestra	Formula	Li_2O Mol	Al_2O_3 Mol	SiO_2 Mol	MgO Mol	ZnO Mol	P_2O_5 Mol
LAS2	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	1	1	2	0	0	0
LASV	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4\text{SiO}_2$	1	1	3,4	0	0	0
LAS4	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$	1	1	4	0	0	0
LASO	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$	1	1	6	0	0	0
LASVM	$0.2\text{MgO}.\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4\text{SiO}_2$	1	1	3,4	0,2	0	0
LASZ	$0.2\text{ZnO}.\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4\text{SiO}_2$	1	1	3,4	0	0,2	0
LASZP	$0.1\text{ZnO}0.1\text{P}_2\text{O}_5.\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4\text{SiO}_2$	1	1	3,4	0	0,1	0,1

Estas composiciones se seleccionaron del diagrama pseudobinario y ternario del sistema litia- alúmina -sílice que se presentan respectivamente en las figuras 3.1a y 3.1b. Con el fin de inducir una fase cristalina según su diagrama estabilidad, estas composiciones se escogieron, variando el porcentaje de óxido de silicio, a partir de una línea de composición donde se mantiene constante la relación molar 1:1 entre el óxido de litio y

el óxido aluminio. Las adiciones de óxidos de magnesio, zinc y fósforo se implementaron con el fin de estudiar su efecto en las cinéticas de cristalización y sinterización en vidrios del sistema LAS.



a)



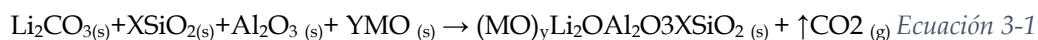
b)

Figura 3.1 Composiciones de los vidrios seleccionados según a) el diagrama pseudobinario y b) ternario del sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$

Se prepararon 20 gramos de cada uno de los vidrios, de acuerdo con la estequiometría de la muestra. Las materias primas utilizadas para la preparación de los vidrios fueron carbonato de Li_2CO_3 (Synth P.A), cuarzo en polvo SiO_2 de la Mineração Santa Rosa (Pequeri-BRASIL), óxido de aluminio Al_2O_3 (Aldrich P. A), óxido de magnesio MgO (Synth P.A), óxido de Zinc ZnO (Synth P.A) y fosfato diácido de amonio $(\text{NH}_3)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)$ (Aldrich P. A).

3.1.2 Fusión y recocido

Los reactivos de Li_2CO_3 , SiO_2 y Al_2O_3 fueron fundidos a 1620°C en una relación molar 1: 1: X según la reacción química general que se muestra en la ecuación 3.1



En la primera etapa de este proceso el Li_2CO_3 se calcinó a 950°C durante una hora. Luego, la mezcla completa se molió en un molino con bolas de alúmina hasta obtener un tamaño aproximado de $20 \mu\text{m}$. En un horno eléctrico Keith, esta mezcla fue sometida a fusión usando crisol de platino, donde se calcinaron, homogenizaron y fundieron los reactivos. Luego de permanecer a 1620°C durante 2 horas, el fundido fue vertido y enfriado rápidamente entre dos placas de bronce a 0°C ; para la homogenización del vidrio se usó la técnica de fractura y refusión donde al final se obtuvieron muestras translucidas de alrededor de 2 mm de espesor. Como proceso adicional, en aquellas muestras que permitieron ser moldeadas, se conformaron piezas con forma de cilindro o barras rectangulares.

Después de formadas las piezas, estas fueron sometidas a un proceso de recocido a una temperatura de $490^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ durante 24 horas para liberar tensiones y posteriormente enfriadas lentamente hasta temperatura ambiente.

3.2 Preparación de las muestras por ruta química

Con el fin de utilizar una ruta química de síntesis que permita obtener directamente polvos vítreos de la misma composición del material obtenido por fusión, se usaron precursores de metal formiatos de litio y aluminio gelificados en presencia de tetraetoxisilano para la obtención de materiales amorfos del sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$.

Las fases cristalinas desarrolladas fueron inducidas con un control estequiométrico en el proceso de síntesis y mediante tratamientos térmicos posteriores. La nomenclatura y composiciones preparadas mediante esta ruta se presentan en la tabla 3.2

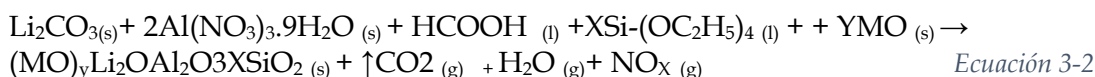
Tabla 3-2. Composición de los compuestos sintetizados

Muestra	Fórmula	Li_2O Mol	Al_2O_3 Mol	SiO_2 Mol
LAS2F	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1	1	2
LASVF	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.4 \text{SiO}_2$	1	1	3,4
LAS4F	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	1	1	4
LAS6F	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	1	1	6
LAS8F	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$	1	1	8

Los precursores del sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ fueron preparados en medio acuoso en la forma de metal formiatos de litio y aluminio manteniendo una relación molar $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ de 1:1, y mediante la técnica de la policondensación en presencia de tetraetilortosilicato se obtuvo el compuesto final. La síntesis se inició usando proporciones estequiométricas de carbonato de litio Li_2CO_3 , nitrato de aluminio noahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, amoniaco NH_4OH al 28%, ácido fórmico HCOOH al

98 % y tetraetilortosilicato (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ bajo condiciones de pH de 2, agitación de 400 rpm y temperatura de 40°C. Por medio de esta ruta química se obtuvo por separado una solución translúcida de formiatos de Li y Al haciendo reaccionar los respectivos hidróxidos de litio y aluminio con ácido fórmico. Luego de 3 horas de reacción entre ellos, el sistema se gelificó al hidrolizar y policondensar en presencia del alcóxido de silicio (TEOS) para formar compuestos del tipo $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : X \text{SiO}_2$ con relaciones molares 1:1:2, 1:1:3,4, 1:1:4 y 1:1:6.

La reacción química general que expresa la formación de los compuestos se muestra en la ecuación 3.2.



Posterior a la formación del gel, todos los compuestos se secaron a 120°C durante 24 h y luego fueron se calcinaron a 480 °C para inducir la combustión de la materia amorfa. De igual manera se realizaron estudios de densificación con partículas vítreas prensadas, las cuales fueron sinterizadas con tratamientos isotérmicos entre los 900°C y los 1100°C, usando para ello fracciones con granulometría entre 0.1 y 50 μm .

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

3.3.1 Densidad

La densidad de los monolitos de vidrio fue determinada con el kit de densidad de balanza analítica marca ADAMS-AAA150L. El procedimiento opera bajo el principio de Arquímedes. De acuerdo con dicho principio cuando se sumerge un objeto parcial o totalmente en un fluido, dicho objeto es sometido a una fuerza hacia arriba, o empuje el cual es igual al peso del fluido desplazado, de este modo el peso aparente de un cuerpo sumergido en algún fluido se ve reducido en una cantidad igual al peso del fluido desplazado. El modo de operación de la balanza de densidades consiste en pesar inicialmente la muestra seca, luego la muestra se pesa sumergida en agua destilada, y por diferencias de peso, generadas por el empuje, consecuencia del volumen desalojado se puede conocer el volumen de la muestra, y, por ende la densidad de esta.

3.3.2 Viscosidad

Los datos experimentales de viscosidad $\eta(T)$ se determinaron al combinar los métodos de indentación (10^7 a 10^{12} dPa.s) y del cilindro rotacional (10^2 a 10^5 Pa.s), permitiendo así determinar el comportamiento reológico en función de la temperatura. Esta caracterización se realizó solamente en el material obtenido por fusión para evaluar los efectos de la composición y la abundancia de sílice de los vidrios obtenidos. La curva de viscosidad-temperatura fue calculada por la ecuación 2.3, la cual es conocida como la ecuación de Vogel- Fulcher-Tamman [13, 14, 102, 105, 106, 200-202]:

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Ecuación 3-3

Donde $\text{Log } \eta$ es la viscosidad del fundido en Pa.s a la temperatura T expresada en °C, y A, B y T_0 son constantes. La determinación de la viscosidad de los vidrios es una operación delicada que exige largos periodos de estabilización térmica de la muestra a cada una de las temperaturas de medida, permitiendo establecer un sistema de

ecuaciones que permiten obtener los valores de las constantes A, B y T_0 [146, 203, 204]. Los valores de viscosidad $\eta(T)$ fueron determinados combinando los métodos de indentación en el que se mide de 10^7 a 10^{12} dPa.s y del cilindro rotacional, donde se obtienen datos entre 10^2 a 10^5 Pa.s, permitiendo así determinar el comportamiento reológico en función de la temperatura. Según este comportamiento es posible determinar los diferentes puntos fijos de viscosidad [203] en vidrios los cuales se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3-3. Puntos fijos de viscosidad

Punto	Viscosidad (dPa·s)
Inferior de recocido	$10^{14,5}$
Transformación	$10^{13,3}$ ($10^{13,3}$ - $10^{13,5}$)
Superior de recocido	$10^{13,0}$
Reblandecimiento rico	$10^{11,3}$ (10^{11} - 10^{12})
Littleton	$10^{7,65}$
Fluidez	$10^{5,0}$
Inmersión	$10^{4,0}$
Gota	$10^{3,0}$
Liquidus	$10^{2,5}$
Fusión	$10^{2,0}$

3.3.3 Difracción de rayos X

Este análisis se utilizó tanto para comprobar el carácter amorfo de los materiales obtenidos inicialmente como para identificar las fases cristalinas desarrolladas en muestras de polvo o en monolitos de composiciones obtenidas por fusión o ruta química. Se utilizó un Equipo SIEMENS D-500 con una radiación $K\alpha$ de cobre (1.54056 \AA), un filtro de níquel con un voltaje 50 kV, una intensidad de 30 mA y una velocidad de barrido de 0.02° por segundo. En el caso de evidenciar fases cristalinas en los difractogramas obtenidos, se indexaron según los patrones de las bases internacionales de datos de cristalográficos de compuestos inorgánicos en el software X'Pert HighScore de al empresa PANalytical.

3.3.4 Espectroscopia de FTIR y Raman

Mediante las técnicas de espectroscopía infrarrojo y Raman se determinó el comportamiento vibracional de los grupos funcionales del material amorfo en función del grado de cristalización producto de los tratamientos térmicos. Se registraron los cambios de la geometría molecular del material vítreo en función de sus transformaciones estructurales. Los espectros de absorción con transformada de Fourier se registraron en el intervalo entre los 4000 y los 400 cm^{-1} usando un promedio de 20 lecturas, las cuales fueron normalizadas respecto al blanco de KBr. El análisis fue realizado con un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System, en muestras sólidas y a temperatura ambiente (25°C) usando 2 mg de cada muestra mezclados con unos 200 mg de KBr en mortero de ágata, para luego conformar una pastilla de 20 mm de diámetro mediante prensado uniaxial. Los espectros Raman fueron registrados con un doble monocromador en geometría de ángulo recto en muestras excitadas con la emisión de un láser de argón a longitudes de onda de 488, 514.5 y 647 nm.

3.4 PROCESOS DE CRISTALIZACIÓN

El material obtenido por fusión fue conformado en láminas de aproximadamente 2 mm de espesor, las cuales se sometieron a tratamientos isotérmicos en horno cilíndrico vertical con resistencia de Kanthal, usando un controlador de temperatura con una precisión en la medida de la temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$. Se utilizaron soportes independientes para suspender cada uno de los vidrios que luego se retiraron a diferentes tiempos según el tratamiento estipulado. Las temperaturas y el tiempo de tratamiento isotérmico para el desarrollo de los cristales se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3-4. Temperatura y tiempo de tratamiento térmico para las diferentes muestras de vidrio

Muestra	LAS2	LASV	LAZP	LAZ	LAS4	LASO
Temperatura isotérmica	640°C- 1250 °C	640°C- 1250 °C	640°C- 1250 °C	640°C- 1250 °C	640°C- 1250 °C	640°C- 1250 °C
Intervalo Tiempo	0-180 min	0-180 min	0-180 min	0-180 min	0-180 min	0-180 m

Los vidrios obtenidos por ruta química se cristalizaron directamente en el equipo de análisis térmico diferencial variando las velocidades de calentamiento y considerando los picos máximos de cristalización así como el área asociada a la energía de cristalización. Se tomaron aproximadamente 3 mg de polvo de los vidrios obtenidos por ruta química y se trataron no isotérmicamente a temperaturas entre 25 y 1200°C. La tabla 3.4 resume los tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las muestras.

3.4.1 Cinética de crecimiento de cristales

La microscopía óptica permitió identificar la morfología de las fases cristalinas, su evolución y el grado de cristalinidad según el tiempo de tratamiento. Para facilitar la observación por microscopía, las probetas correspondientes a los vidrios obtenidos por fusión fueron pulidas, lavadas con agua y atacadas con soluciones de HF al 1,0 % entre 20 a 90 s, con el fin de revelar la microestructura (acentuar el contraste entre el cristal, si existiese, y el vidrio). Finalmente fueron lavadas en ultrasonido con acetona durante un minuto y llevadas al horno a 90°C durante 15 minutos aproximadamente, para retirar la humedad y residuos de ácido. Se utilizaron oculares de 10X y objetivos de 10X, 20X, 40X y 100X, en un microscopio petrográfico binocular acoplado a un sistema de adquisición de imágenes que permitió realizar fotomicrografías en un mismo plano focal y en campos visuales diferentes. La cinética de crecimiento de cristales se estudió mediante tratamiento digital de las imágenes obtenidas en el microscopio óptico usando el software de la empresa Leica. En una imagen, se hizo una calibración del número de píxeles contenidos en un micrómetro cuadrado. Se definieron los bordes de cristales y se midieron los diámetros mayores y menores de los mismos para cuantificar el crecimiento en función del tiempo y la temperatura de tratamiento.

En las muestras obtenidas mediante ruta química, las propiedades térmicas y la cinética de cristalización fue estimada mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido DSC empleando velocidades de calentamiento entre 2 y 30 K/min [51, 115-119, 122, 123, 132, 180, 205-209]. Para calcular la cantidad de material cristalizado, se procede de acuerdo a la metodología descrita por Cheng y otros [118, 157, 210]. Se detecta el pico de cristalización del material y a una temperatura determinada, se estima el área proporcional al pico total de cristalización usando el software de análisis térmico PROTEUS de la empresa NETZSCH.

3.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Las muestras se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio JEOL, JSM-5910LV con microsonda acoplada para análisis EDS. Las muestras fueron cubiertas con una capa delgada de oro luego de ser preparadas con técnicas metalográficas de pulido y ataque químico con HF (5%). Las muestras en polvo y tratadas térmicamente fueron acopladas en resina epóxica y pulidas en una pulidora de marca Struers.

3.4.3 Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), térmico-diferencial y termogravimétrico (DTA/TG)

Para el análisis térmico de las muestras obtenidas por fusión y ruta química, se usaron las técnicas de calorimetría diferencial de barrido DSC y análisis térmico diferencial en un equipo ATD/TG NETZSCH STA 409 DC. Los ensayos fueron realizados a muestras con diferentes tamaños de partícula, en atmósfera de aire, entre 25°C y 1450°C a velocidad de calentamiento variable entre 2 y 12°C/min. La masa de las muestras analizadas fue de 30 ± 1 mg en el DSC y de 150 ± 2 mg en el DTA/TG.

Según la temperatura de aparición y la intensidad de los picos exotérmicos o endotérmicos registrados bajo estas técnicas, se determinaron los intervalos de transición vítrea, cristalización y fusión característicos de cada material. Según la variación en el termograma se buscó identificar también el tipo de cristalización. Si al cambiar algunas variables como tamaño de grano y velocidad de calentamiento, la curva de calorimetría presenta variaciones mínimas en la posición y forma de los picos, los procesos de nucleación y crecimiento de los cristales son en el volumen; y si la temperatura de aparición de estos picos presenta gran variación se considera que la cristalización es en la superficie [211].

3.5 OBTENCIÓN DE POLVOS FINOS

Fragmentos de vidrio de las composiciones conformadas por fusión, se sometieron a molienda usando un molino planetario (Fritsch pulverisette) con jarros y bolas de nitruro de silicio a velocidad variable entre 450 y 550 rpm según la carga y el diámetro de bolas utilizado (\varnothing 10, 20, 40) utilizando un tiempo máximo de molienda de una hora con cambios de giro cada 5 minutos.

En los vidrios obtenidos por ruta química, luego del proceso de secado, se obtuvieron directamente sin molienda polvos de granulometría fina que posteriormente se clasificaron con malla de tamaño inferior a los 20 micrómetros.

La distribución de tamaño de las partículas (DTP) de los vidrios obtenidos por fusión y molidos y los obtenidos por ruta química, fue determinada usando un analizador láser del tipo Malvern Mastersizer. Usando aproximadamente 120 ml de líquido dispersante en el porta muestras, se adicionó el material particulado, el cual se agitó en asocio con un defloculante. Para este análisis se asumen formas esféricas, aunque en el proceso de molienda se pueden obtener partículas fracturadas con aspecto concoideo y por consiguiente con bordes dentados. Así mismo, para el material obtenido por ruta química dado la gran área superficial, las partículas pueden disponerse en agregados de fácil defloculación que pueden generar morfologías irregulares.

3.6 PROCESO DE SINTERIZACIÓN

El estudio de sinterización isotérmica se realizó en compactos calcinados previamente a 480°C. Para realizar el proceso de sinterización, fue necesario conformar pastillas usando un troquel con émbolo de acero bajo una presión uniaxial de 4 MPa, sin utilizar ligantes o aditivos. Se prensaron muestras en polvo tanto producidas por fusión y posteriormente molidas como producidas por ruta química y posteriormente clasificadas por tamaño, para obtener discos de 2 mm de espesor y 6 mm de diámetro. En el estudio de densificación se consideró la posible cristalización concurrente con la densificación, y para minimizar los procesos de cristalización en el proceso de calentamiento, se procedió a ingresar la muestra en forma vertical al horno precalentado y estabilizado a la temperatura de tratamiento usando un tubo de alúmina acoplado a una termocupla. El tratamiento térmico se realizó en atmósfera de aire y las temperaturas de sinterización fueron seleccionadas después de obtener los análisis térmicos y realizar las simulaciones propias del modelo de cluster de Prado y Zanotto [137] permitiendo definir temperaturas de tratamiento entre los 750°C y los 1200°C en intervalos de tiempo entre 15 y 120 minutos según la muestra. La densidad de los materiales sinterizados se evaluó con el método de desplazamiento de mercurio según el principio de Arquímedes. Las dimensiones de cada pastilla fueron medidas con un micrómetro digital marca Mitutoyo con una resolución de 0.1mm antes y después del tratamiento térmico con el fin de calcular la contracción de las pastillas, mediante la relación entre estas dos medidas.

3.6.1 Microscopía de calefacción

Este ensayo fue realizado en un microscopio de calefacción Leitz en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto desde temperatura ambiente hasta una temperatura final de 1350°C. Las probetas de ensayo en vidrios obtenidos por fusión y por ruta química, se prepararon de forma cilíndrica de aproximadamente 3 mm de altura, las cuales fueron conformadas a partir de partículas con un tamaño de partícula inferior a 20 μm . El registro de las imágenes se capturó en forma dinámica con un sistema de adquisición de imágenes acoplado al microscopio. El análisis de la contracción en función de la temperatura, permitió definir en cada una de las composiciones evaluadas la temperatura de contracción, ablandamiento y flujo.

3.6.2 Dilatometría

Esta técnica de expansión térmica se utilizó para determinar los cambios dilatométricos con la temperatura, tanto de monolitos de vidrio obtenidos por fusión, material pulverizados en verde y de los compactos sinterizados. Con dicha información se complementó la curva de viscosidad vs. Temperatura en sus equivalentes de viscosidad para los puntos de transición vítrea T_g y punto de ablandamiento dilatométrico T_s . Los ensayos se realizaron en atmósfera de aire usando muestras plano paralelas de aproximadamente 1 cm de longitud sometidas a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C por minuto desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en un dilatómetro Netzsch Dil 402C.

3.6.3 Propiedades mecánicas

Las muestras sinterizadas, tanto las procedentes del proceso de fusión como las de ruta química, se sometieron a ensayos de micro dureza cuyos resultados sirvieron para calcular la tenacidad a la fractura, con el fin de estimar su comportamiento mecánico. Las probetas para ensayos mecánicos fueron conformadas en pastillas de 10 mm de

diámetro y 2 mm de espesor, sin ligantes, ejerciendo una presión uniaxial en frío de 4 MPa, luego de lo cual fueron sinterizadas a 1050°C durante una hora. Previo a la evaluación de las propiedades mecánicas, las muestras fueron pulidas a espejo.

3.6.3.1 *Ensayo de dureza Vickers*

La dureza se define como una medida de la resistencia de un material a la deformación permanente (plástica) en su superficie, es decir, la resistencia que opone un material a ser rayado o penetrado. La dureza de un material puede ser medida por métodos mecánicos. Dichos métodos utilizan un indentador sobre la superficie del material, el cual está sometido a una carga controlada perpendicular a la superficie del material a ensayar. De acuerdo a la forma geométrica que posea el indentador, queda impresa en el material una huella, con base en la cual se utilizan relaciones de geometría y carga para determinar el valor de la dureza de material ensayado.

El tipo de dureza mecánica depende del tipo de indentador utilizado para la medición. Así la dureza Vickers se vale de un indentador de diamante en forma piramidal con 136° de separación entre aristas opuestas y se calcula de acuerdo con la ecuación 3.4. [206, 212]

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad \text{Ecuación 3-4}$$

Donde HV es la dureza Vickers, P es la carga aplicada [Kgf o N], y d es la diagonal promedio de la huella dejada por el indentador [mm].

Los compuestos obtenidos a partir de la sinterización, se ensayaron mediante indentación Vickers con cargas entre 1 y 3 kgf.

3.6.3.2 *Tenacidad de fractura*

La tenacidad a la fractura (K_{IC}) da indicios sobre la facilidad o dificultad con la que se propaga una grieta dentro del material a evaluar. Cuando se aplica una carga P a través de un indentador Vickers a un material frágil se produce una huella y grietas en los vértices de la huella dejada. Tanto las longitudes de las diagonales de la huella, como las de las grietas, son aprovechadas por el método para la estimación de K_{IC} . Para la correlación del K_{IC} se utilizó la ecuación 3.5.

$$K_{IC} = 0.16 Hv \sqrt{a} \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

Donde Hv es la dureza Vickers estimada como se indicó en el apartado anterior, a es longitud de las diagonales de indentación y c es la longitud promedio de las grietas medida desde los bordes de la huella. Con base en esta ecuación y en las mediciones de las huellas obtenidas a partir de las indentaciones, se obtuvieron los valores de tenacidad a la fractura [152, 213, 214].

3.7 REFERENCIAS

1. Zhien, L., et al., *Preparation and crystallization of ultrafine Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ powders*. Materials Science, 1995. **30**: p. 390-394.
2. Holand, W., and Beall, G., *Glass-Ceramic Tecnology*. The American Ceramic Society. 2002, Westerville, USA.
3. Lewis, M.H., *Glasses and glass-ceramics*. 1989: Chapman and Hall.
4. McMillan, P.W., *Glass-Ceramics*. 1979 London, UK: Academic Press Inc. 225.
5. Brawer, S., *Liquids and Glasses*. 1985, USA: The American Ceramic Society.
6. Paul, A., *Chemistry of Glasses*, ed. 2nd. 1990, Berlin, New York: Springer-Verlag. 384.
7. Zarzycki, J., *Glasses and the Vitreous State*. 1991, New York: Cambridge University Press. 505.
8. Vogel, W., *Glass Chemistry*. 1994, Berlin, New York: Springer-Verlag.
9. Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technmology*. 1997, U.K: ARC Paperbacks.
10. Mazurin O.V. , e.a., *Sciglass database*. <http://www.esm-software.com/sciglass>.
11. Fernández , N., J.M., *El vidrio*. 1991, Madrid: Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
12. Burgner, L.L. and M.C. Weinberg, *An assessment of crystal growth behavior in lithium disilicate glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **279**(1): p. 28-43.
13. Pascual, M.J., J. Pascual, and A. Duran, *Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy*. Physics and Chemistry of Glasses, 2001. **42**(1): p. 61-65.
14. Goswami, M., et al., *Crystallization behaviour of Li₂OZnOSiO₂ glass-ceramics system*. Ceramics International, 2007. **33**(5): p. 863-867.
15. Hu, A.M., et al., *Crystallization and properties of a spodumene-willemite glass ceramic*. Thermochemica Acta, 2005. **437**(1-2): p. 110-113.
16. Donald, I.W. and B.L. Metcalfe, *Thermal properties and crystallization kinetics of a sodium aluminophosphate based glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **348**: p. 118-122.
17. Donald, I.W., *Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345-346**: p. 120-126.
18. Gupta, P.K., G. Baranta, and I.L. Denry, *DTA peak shift studies of primary crystallization in glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **317**(3): p. 254-269.
19. Rocherulle, J., *Nucleation and growth of a lithium aluminium silicate glass studied by differential thermal analysis*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(14-15): p. 2353-2361.
20. Rocherullé, J. and T. Marchand, *Nonisothermal devitrification study of an aluminosilicate glass matrix*. Materials Research, 2000. **35**: p. 9-14.
21. Karamanov, A., et al., *Kinetics of phase formation in jarosite glass-ceramic*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(4): p. 527-533.
22. Cheng, K., *Determining crystallization kinetic parameters of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass from derioative differential thermal analysis curves*. Materials Science and Engineering B, 1999. **60**(3): p. 194-199.
23. Cheng, K., J. Wan, and K. Liang, *Isothermal DTA study on crystallization of mica composition-based glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **215**(2-3): p. 134-139.

24. Zhu, J., Z. Bo, and D. Dong, *Crystallization kinetics of InF3 based glass by differential scanning calorimetry*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **201**(1-2): p. 47-51.
25. Speyer, R.F., *Thermal Analysis of Materials*. 1993, New York: Marcel Dekker.
26. Panda, P.C. and R. Raj, *Sintering and crystallization of glass at constant heating rates*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(8): p. 1564-1566.
27. Augis, J.A. and J.E. Bennett, *Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method*. Journal of Thermal Analysis, 1978. **13**.
28. Avrami, M., *Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*. The Journal of Chemical Physics, 1940. **8**(2): p. 212-224.
29. Francis, A.A., et al., *Crystallization kinetic of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda-lime cullet glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **333**(2): p. 187-193.
30. Donald, I.W., *The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DCS*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1995. **30**: p. 904-915.
31. Thakur., R.L. and S. Thiagarajan., *Glass Ceram. Bull.* , 1966. **13**: p. 33.
32. Prado, M.O., E.D. Zanotto, and R. Müller, *Model for sintering polydispersed glass particles*. J. Non-Cryst. Solids, 2001. **279**: p. 169-178.
33. Sung, Y.-M., *Mechanical properties of [alpha]-cordierite and [beta]-spodumene glass-ceramics prepared by sintering and crystallization heat treatments*. Ceramics International, 1997. **23**(5): p. 401-407.
34. Drummond, J.L., et al., *Mechanical property evaluation of pressable restorative ceramics*. Dental Materials, 2000. **16**(3): p. 226-233.
35. Coronel, J.P., F. Jernot, and F. Osterstock, *Microstructure and mechanical properties of sintered glass*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1990. **25**(1990): p. 4866-4872.
36. Karamanov, A., et al., *Properties of sintered glass-ceramics in the diopside-albite system*. Ceramics International, 2004. **30**(8): p. 2129-2135.

4. RESULTADOS

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS DE PARTIDA

4.1.1 Densidad

En la Tabla 4.1 se presentan las densidades obtenidas con la técnica de desplazamiento de Arquímedes para los monolitos de vidrio obtenidos por la ruta de fusión. Las densidades de estos vidrios dependen de las propiedades aditivas de los componentes del sistema y por lo general sigue la regla de mezclas, donde los valores de densidad decrecen con el contenido de Li_2O (2.00 g/cm^3) y a su vez aumentan en función del contenido de óxido de silicio (2.65 g/cm^3) o por la incorporación de los óxidos de zinc (5.61 g/cm^3) y fósforo (2.39 g/cm^3) que incrementan la densidad en función de su proporción estequiométrica.

Tabla 4-1. Densidades de los vidrios obtenidos por fusión

Muestra	Tipo	Composición estequiométrica	Densidad g/cm^3
LAS2	vidrio	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	2.366 ± 0.001
LASV	vidrio	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4\text{SiO}_2$	2.394 ± 0.001
LAZP	vidrio	$(\text{ZnO}.\text{P}_2\text{O}_5)_x (\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}.3.4\text{SiO}_2$	2.414 ± 0.001
LAZ	vidrio	$(\text{ZnO})_x (\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}.3.4\text{SiO}_2$	2.442 ± 0.001
LAS4	vidrio	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$	2.372 ± 0.001
LASO	vidrio	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$	2.431 ± 0.001

4.1.2 Viscosidad, flujo viscoso y relajación estructural.

Los valores ajustados de viscosidad para la ecuación Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) para las composiciones obtenidas por ruta de fusión, se indican en la tabla 4.2.

Tabla 4-2 Constantes para la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) en las composiciones evaluadas.

Muestra	Composiciones	A (Pa.s)	B (K)	T_0 (K)	E_a KJ/mol
LAS2	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	-3.35	5162	512	328
LASV	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4\text{SiO}_2$	-4.07	7062	484	384
LAZP	$(\text{ZnO}.\text{P}_2\text{O}_5)_x (\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}.3.4\text{SiO}_2$	-2.29	3827	678	367
LAS4	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$	-3.05	5431	621	435
LASO	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$	-5.31	8631	502	446

En la Figura 4.1 se presentan las gráficas de viscosidad vs. Temperatura para todas las muestras obtenidas por fusión. En ellas se resaltan los valores de transición vítrea T_g , temperatura de reblandecimiento (Littleton), temperatura de trabajo y temperatura de fusión T_f , descritos en la sección 2.3.3 del capítulo experimental.

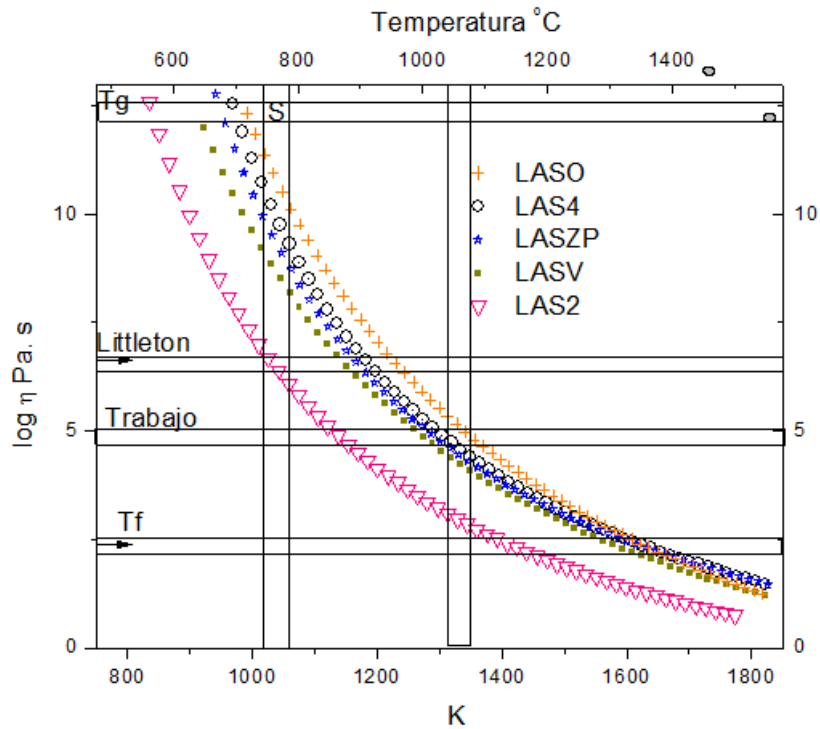


Figura 4-1. Curva de Viscosidad en función de la temperatura para los vidrios obtenidos por fusión

Al descender la temperatura, la viscosidad de los vidrios tipo LAS aumenta con el contenido de óxido de silicio, y su tendencia se debe a la creciente asociación molecular que incrementa la estabilidad de las uniones estructurales y la polimerización. De igual forma, al incorporar óxidos modificadores de zinc y fósforo (LAZP), se reduce la viscosidad debido a la reducción de las uniones estructurales en oxígeno puente.

En la figura 4.2 se puede observar la dependencia de la viscosidad con el inverso de la temperatura absoluta, la cual presenta una tendencia cercana al Arrhenius (a bajas temperaturas, con desviaciones a temperaturas más altas). η es la viscosidad, R la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, A una constante y Q es la energía de activación del flujo viscoso [203].

$$\eta = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Ecuación 4-1

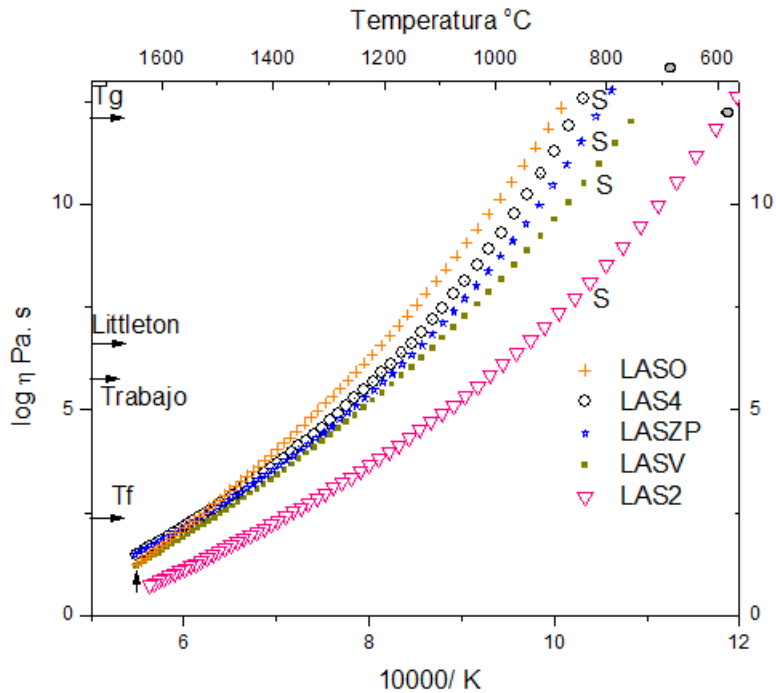


Figura 4-2. Dependencia de la viscosidad con el inverso de la temperatura para las muestras obtenidas por fusión

La energía de activación para el flujo viscoso, es particularmente importante en los procesos de sinterización y fue determinada para cada una de las composiciones estudiadas con la pendiente de las curvas mostradas en la figura 4.2. La energía de activación aumenta con el contenido de óxido de silicio, y su tendencia se debe a la creciente asociación molecular que incrementa la estabilidad de las uniones estructurales y la polimerización que aumenta la viscosidad al descender la temperatura. De igual forma, según el contenido de óxido de silicio en la composición LASV, al mantener constante la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e incorporar óxidos de zinc y fósforo (LAZP), se reduce la energía de activación por flujo viscoso debido a la reducción de las uniones estructurales.

Un vidrio se comporta, por encima de su temperatura de transición vítrea T_g , como un líquido viscoso (subenfriado). Bajo esfuerzo, grupos de átomos de silicato pueden deslizarse unos sobre otros, permitiendo la deformación permanente del vidrio. Las fuerzas interatómicas resisten la deformación, pero si la tensión aplicada es suficientemente alta, son incapaces de prevenir el flujo viscoso. A medida que se incrementa la temperatura del vidrio, la viscosidad disminuye y se facilita el flujo viscoso. Para los sistemas LAS estudiados, al aumentar el contenido del óxido de silicio la polimerización se requieren mayores energías para activar los procesos de flujo viscoso.

Martínez y Angell [215] clasifican a los fundidos con comportamientos de tipo Arrhenius (η vs $1/T$) y con energías de activación que cambian fuertemente con la temperatura, como frágiles, una clasificación en la que entra el comportamiento del sistema LAS estudiado.

Por el contrario, si el enfriamiento se lleva a cabo lentamente, el aumento de viscosidad es gradual y las unidades reticulares disponen de mayor tiempo para agruparse en una forma más compacta y cerrada que conduce a una mayor contracción. Cuanto más lento sea el enfriamiento del vidrio o más largo sea el tiempo que se mantiene a una temperatura dentro del intervalo de transformación, mayor será la contracción que experimente. Este proceso de estabilización es una consecuencia del fenómeno de relajación estructural y constituye otra característica propia del estado vítreo. El tiempo de relajación de un vidrio depende de la temperatura a la que se lleve a cabo y es tanto mayor cuanto más baja sea ésta. Para los sistemas LAS estudiados, al aumentar la polimerización con el contenido de óxido de silicio, se requieren mayores energías para activar el proceso de relajación estructural.

Con el fin de comparar los procesos de activación para flujo viscoso y la relajación estructural, en la figura 4.3 se grafican la energía de relajación estructural en función del contenido de óxido de silicio. La energía de relajación estructural se calcula con datos obtenidos por técnicas de calorimetría diferencial de barrido mediante la ecuación 4.2.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_g^2}\right) = -\frac{E_{SR}}{RT_g} \quad \text{Ecuación 4-2}$$

Donde, β es la velocidad de calentamiento, T_g es la Temperatura de transición vítrea, R es la constante de los gases y E_{SR} es la energía de relajación estructural[216].

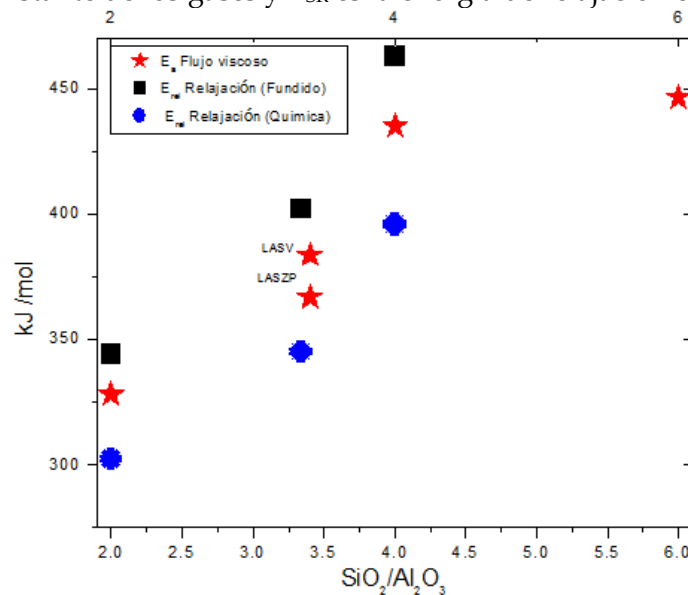


Figura 4-3 Energía de activación del flujo viscoso y relajación estructural en función del contenido de SiO₂

La energía de relajación estructural se calculó tanto para las composiciones obtenidas por fusión, como para las de ruta química. De igual forma que en la energía de activación para el flujo viscoso, en la energía de relajación estructural se presenta también un aumento en función del contenido de óxido de silicio que favorece la polimerización y el aumento de la viscosidad. En las composiciones obtenidas por ruta química se presentan menores energías de relajación estructural posiblemente por la menor polimerización debido a mayor área superficial de las partículas asociadas a grupos Si-OH y Al-OH que permanecen a altas temperaturas después del tratamiento térmico de calcinación [8, 126, 194, 217-222].

4.1.4 Análisis estructural por DRX

Las figuras 4.4 y 4.5 presentan los difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras obtenidas por ruta química y fusión respectivamente. Con el fin de identificar las estructura amorfa de las muestras obtenidas, se usó el programa X'Pert HighScore de PANalytical.

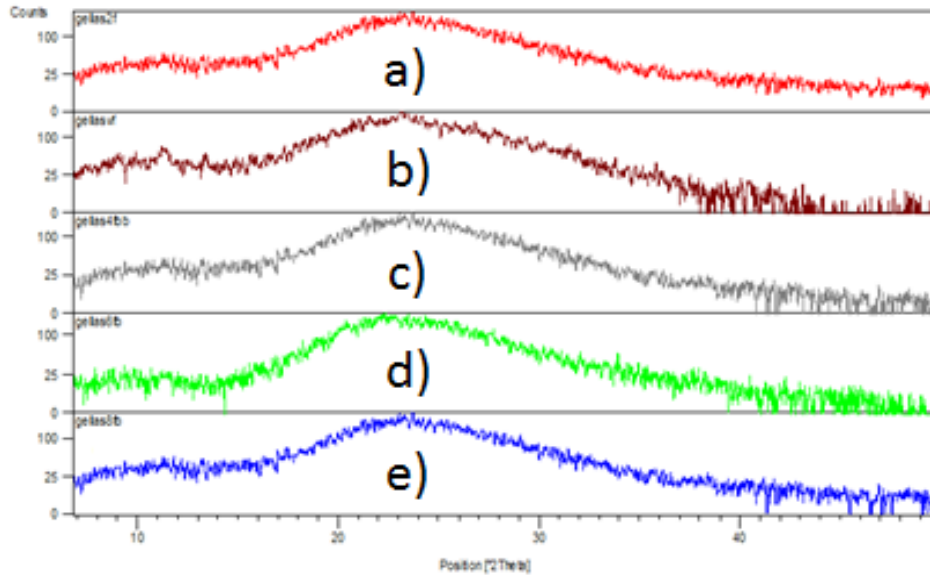


Figura 4-4 Difractogramas de rayos X de las composiciones obtenidas por ruta química. a) LAS2F, b) LASVF, c) LAS4F, d) LAS6F y e) LAS8F

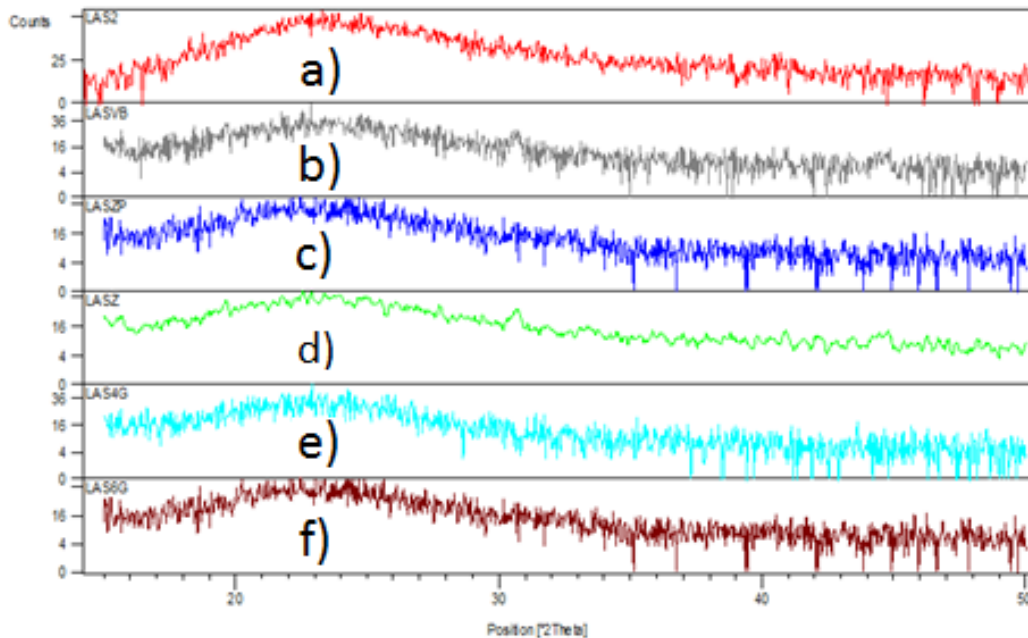


Figura 4-5 Difractogramas de rayos X de las composiciones obtenidas por fusión a) LAS2, b) LASV, c) LASZP, d) LASZ, e) LAS4 y f) LASO

Como se puede observar, para cada muestra, independientemente de la composición y ruta de síntesis, los difractogramas de los materiales obtenidos presentan una banda ancha y no se distingue pico alguno de cristalización evidenciando una típica estructura vítrea.

4.1.5 Espectroscopia FTIR y RAMAN

La figura 4.6 presenta los espectros FTIR correspondientes a las muestras obtenidas por ruta química LAS2F, LAVF y LAS4F calcinadas a 480°C. En las tres composiciones los espectros exhiben bandas en la región de los 400 a 1400 cm^{-1} . Los modos vibraciones fundamentales encontrados corresponden a grupos funcionales en las regiones de 400 a 600 cm^{-1} donde se pueden asociar a ordenamientos de corto alcance de anillos de 4 a 6 miembros de tetraedros de SiO_4 . La región de 650 a 850 cm^{-1} corresponde a ordenamientos de Si-O-Si con oxígeno puente en los cuales existe un reemplazamiento de estructuras tetrahedrales Si-O-Al que corresponde a vibraciones Al-O con número de coordinación cuatro. La región entre 850 y 1300 cm^{-1} corresponde a vibraciones de unidades estructurales Si-O-Si donde no existe oxígeno puente, asociados a las modificaciones en la red efectuadas por el óxido de litio. Las vibraciones de la región de 1500 cm^{-1} se pueden asociar a estiramientos de grupos hidroxilos presentes en los silanoles formados en la superficie del vidrio [223].

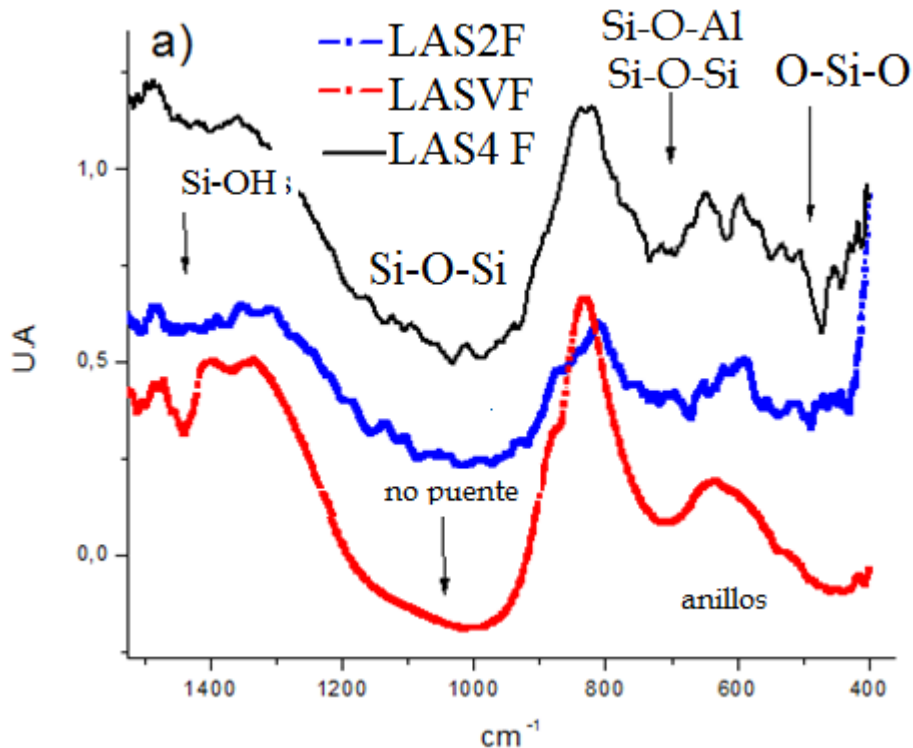


Figura 4-6: Espectro FTIR de las muestras de LAS2F, LAVF y LAS4F obtenidas por ruta química

En la figura 4.7 a y b se muestran los espectros FTIR y Raman de las muestras obtenidas por fusión. Las muestras en polvo obtenidas por ruta química no fueron analizadas por Raman porque para este análisis la muestra debe estar en forma de monolito. En los espectros FTIR de todas las composiciones obtenidas por fusión se distinguen las mismas vibraciones encontradas en los de ruta química.

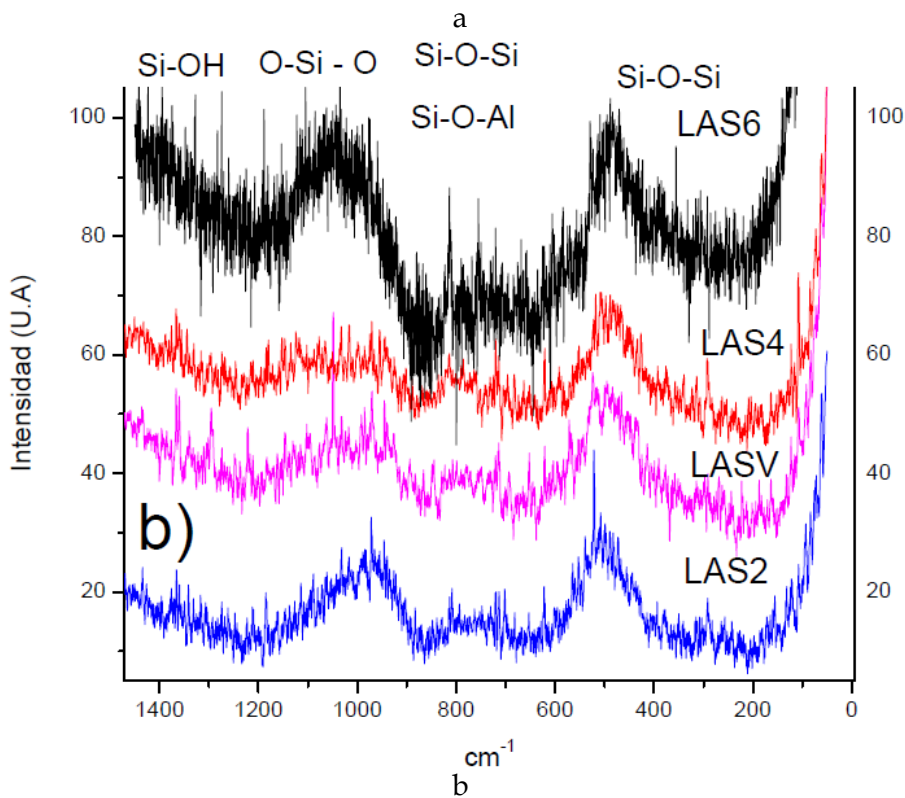
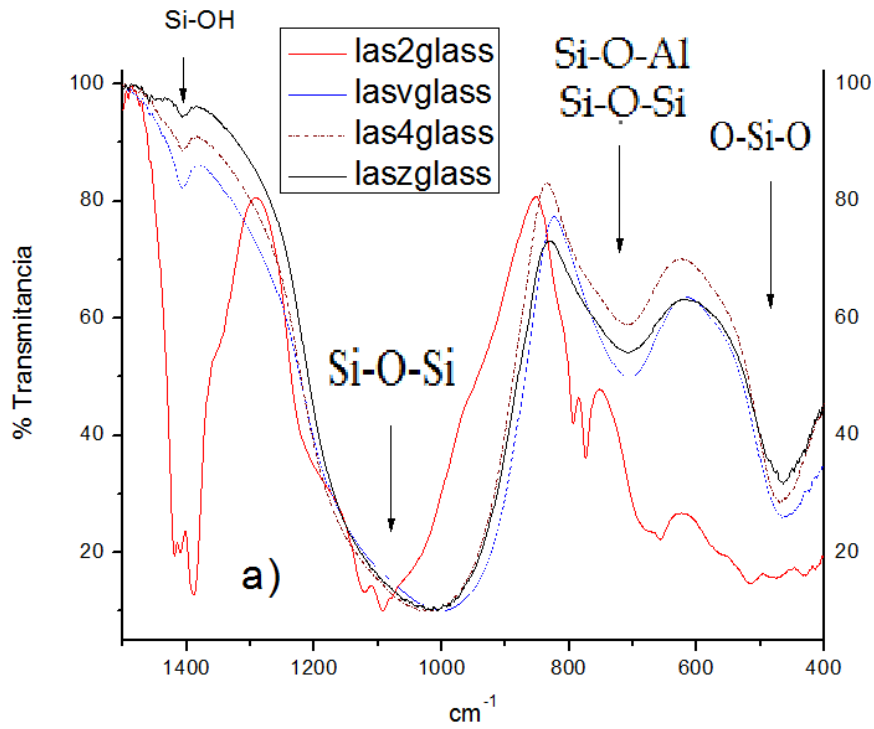


Figura 4-7 a) Espectro FTIR de las muestras de LAS2, LASV, LASZ y LAS4 obtenidas por fusión. b) Espectros RAMAN de las muestras de LAS2, LASV, LAS4 y LAS6 obtenidas por fusión

En los espectros Raman, la banda ubicada entre 400 y 600 cm^{-1} corresponde a una vibración simétrica de tetraedros SiO_4 . La región de 650 a 850 cm^{-1} corresponde a ordenamientos de Si-O-Si con oxígenos puente en los cuales existe un reemplazamiento de estructuras tetrahedrales Si-O-Al. Las bandas de vibración 900 y 1200 cm^{-1} corresponde a vibraciones en los enlaces no puente O-Si-O-. Adicional a estos grupos

funcionales base, cuando existe un reemplazamiento de los iones de aluminio por los de silicio, aumenta la banda entre 462 a 480 cm^{-1} y disminuye la frecuencia de la vibración antisimétrica entre 1173-1080 cm^{-1} , lo cual refleja el hecho de que el enlace Al-O es más largo que el enlace Si-O [224]. Las vibraciones de la región de 1500 cm^{-1} se pueden asociar a estiramientos de grupo hidroxilos presentes en los silanoles formados en la superficial del vidrio.

4.1.6 Conclusiones parciales

Durante el proceso de formación por fusión y ruta química de los materiales vítreos objeto de estudio, no hay pérdida significativa de los óxidos principales formadores del vidrio.

Las densidades de los vidrios estudiados dependen de las propiedades aditivas de los componentes del sistema y por lo general sigue la regla de mezclas

Independientemente de la composición y ruta de síntesis, los difractogramas de los materiales obtenidos presentan una banda ancha y no se distingue pico alguno de cristalización en ellas evidenciando una típica estructura vítrea.

4.2 PROCESOS DE CRISTALIZACIÓN

Los materiales vítreos conformados, bajo tratamientos térmicos sufren transformaciones estructurales que inducen a procesos de desvitrificación.

Combinando las técnicas de microscopía y análisis térmico, se estudiaron los procesos de transformación estructural del material vítreo obtenido tanto por fusión como por ruta química. Mediante las técnicas de difracción de rayos X se determinaron las fases cristalinas desarrolladas luego de tratamientos térmicos controlados. Por medio de técnicas espectroscópicas se determinó la transformación de los grupos funcionales, permitiendo conocer la secuencia de transformaciones en sistemas metaestables del cuarzo y sus fases asociadas. También se determinó el efecto del tamaño de partícula y la velocidad de calentamiento sobre los procesos de cristalización de todos los sistemas amorfos estudiados. Usando la teoría de cristalización y los parámetros de Avrami se determinó el posible mecanismo de cristalización de estos materiales y su estabilidad térmica frente a la desvitrificación.

4.2.1 Morfología de los cristales

En la figura 4.8 se presentan las fotomicrografías obtenidas en el microscopio óptico donde se muestra la evolución de la morfología de los cristales de la muestra LAS2 en función del tiempo de tratamiento térmico, durante 10, 20 y 50 minutos a 600°C. En la figura 4.8a se observan los cristales inicialmente formados con formas oolíticas, los cuales, según el tiempo de tratamiento térmico evolucionan a geometrías hexagonales (figura 4.8b) y en forma de estrella (figura 4.8c). La aparición de los cristales está altamente relacionada con la calidad de la superficie del vidrio y tienden a aparecer preferencialmente en las imperfecciones de la superficie como son los bordes del monolito de vidrio (figura 4.8b). Como lo muestra la figura 4.8c, producto de la alta devitrificación en los estados finales de crecimiento de los cristales, se presenta una intensa competencia a nivel de los bordes de granos y las interfaces de los cristales, lo cual genera grietas en el material (figura 4.8 d).

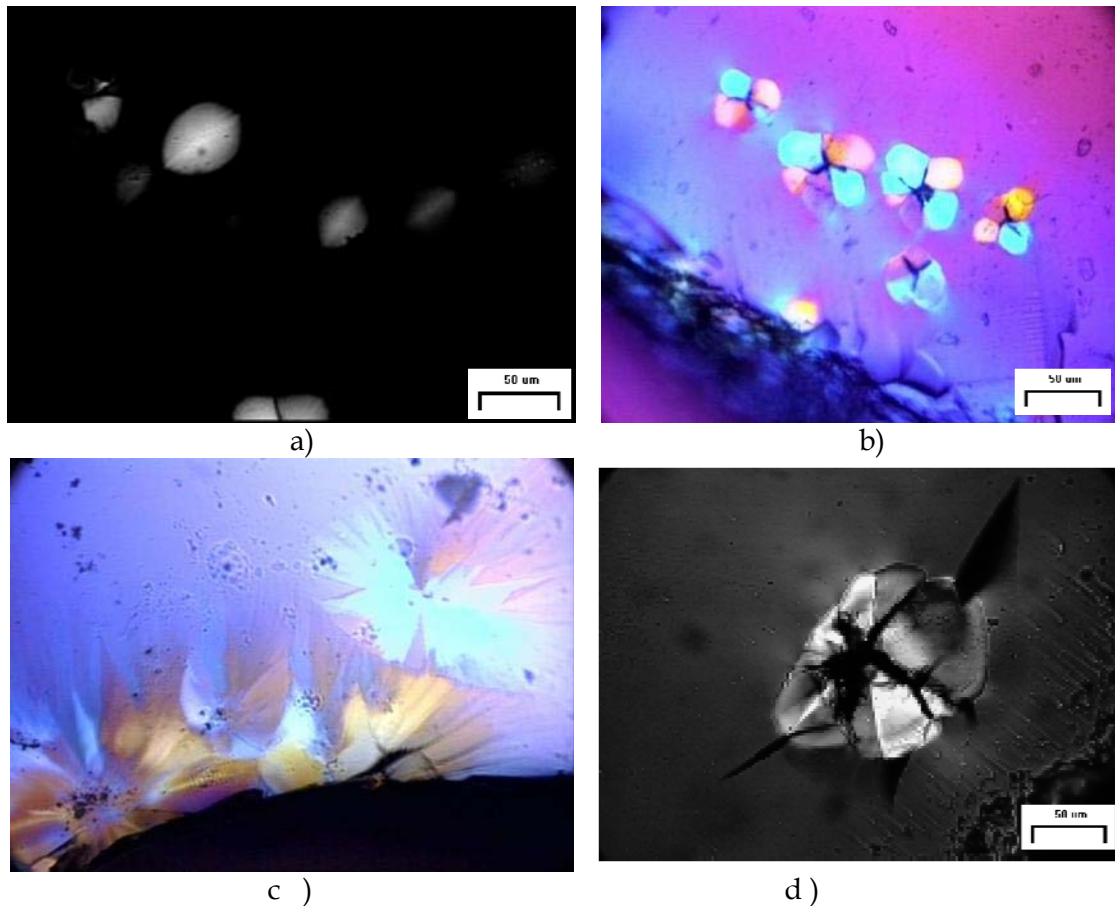


Figura 4-8. Fotomicrografías obtenidas por Microscopía óptica del vidrio LAS2 obtenido por fusión luego de ser tratado a 600°C durante a) 10 minutos, b) 20 minutos y c) d) 50 minutos.

Para detallar los cambios morfológicos en la muestra de vidrio LAS2 se utilizó la microscopía electrónica de barrido. La figura 4.9a presenta la fotomicrografía de la muestra tratada a 540°C durante 30 minutos, y en ella es posible observar fracturas concoides y ausencia de cristalización. Luego de un tratamiento térmico a 575°C durante 15 minutos, se observa un cristal hexagonal en medio de la matriz amorfa (figura 4.9b). Con un tratamiento térmico a 615°C durante 25 minutos y a 1200°C durante 64 minutos, se detectan microfrazuras y fenómenos de borde de grano asociados a la zona de contacto e intercrecimiento de cristales (figuras 4.9c y 4.9d). A bajas temperaturas se induce la formación de vitrocerámicos con crecimiento superficial de cristales, pero a temperaturas superiores se induce una alta vitrificación con la formación de fracturas y grietas que probablemente compromete las propiedades mecánicas del material.

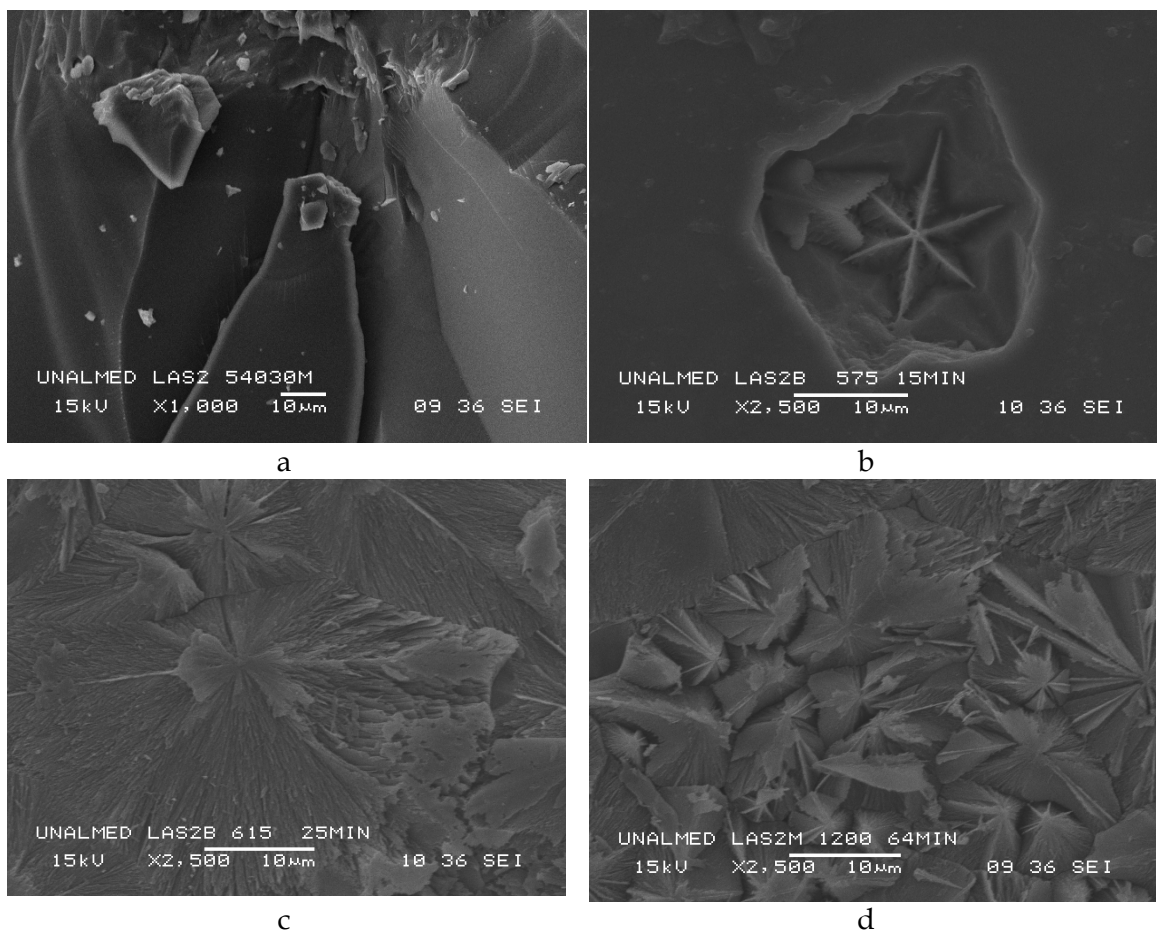


Figura 4-9. Fotomicrografías de microscopía electrónica de barrido de la muestra LAS2 en su evolución cristalina a) 540°C, 30 min, b) 575°C, 15 min, c) 615°C, 25 min y d) 1200°C, 64 min

En la figura 4.10 se presentan los difractogramas de rayos X para los geles obtenidos por ruta química y calcinados a 480°C. Para cada composición se presenta también, el difractograma correspondiente de la muestra tratada térmicamente a 1050°C durante una hora. La tabla 4.3 resume las fases indexadas en las muestras tratadas térmicamente.

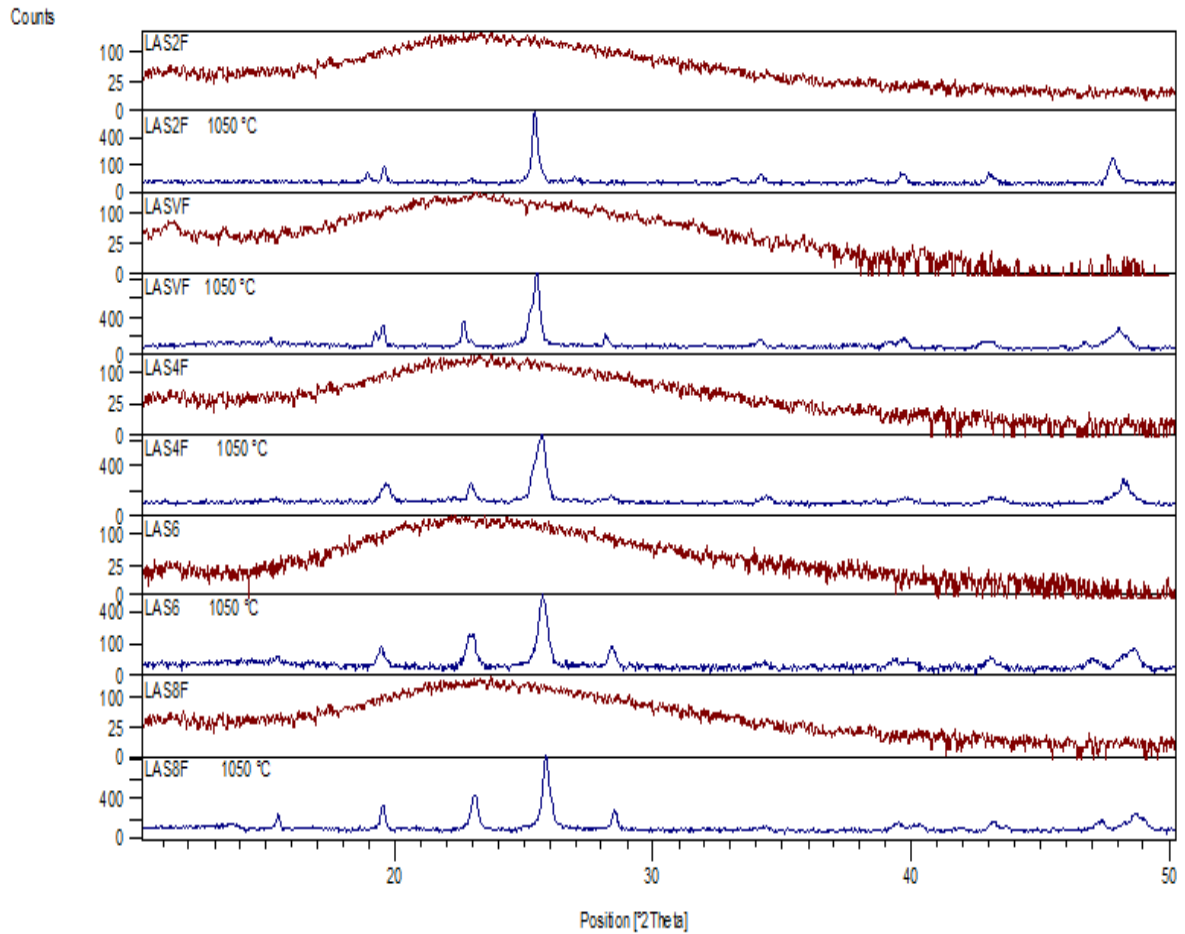


Figura 4-10 . Difractogramas de rayos X de los geles obtenidos por ruta química calcinados a 480°C y tratados térmicamente a 1050°C durante una hora.

Tabla 4-3. Fases cristalinas presentes en los vidrios obtenidos por fusión después de tratarlos térmicamente a 1050°C durante una hora.

<i>Muestra</i>	<i>Fases cristalinas</i>	<i>Porcentaje</i>
LAS2F	Beta eucryptita	100
LASVF	Beta eucryptita	25
	Beta espodumena	75
LAS4F	Beta espodumena	100
LAS6F	Petalita	75
	Beta espodumena	35
LAS8F	Petalita	45
	Beta espodumena	36
	Cuarzo	20

En la figura 4.11 se muestran los Difractogramas de rayos X de los vidrios obtenidos por fusión sin tratamiento térmico y después de tratarlos térmicamente a 1050°C durante una hora. Independientemente de la composición, después de un tratamiento térmico a 1050°C durante una hora hay una cristalización parcial. Las fases cristalinas identificadas en los difractogramas, se especifican en la tabla 4.4.

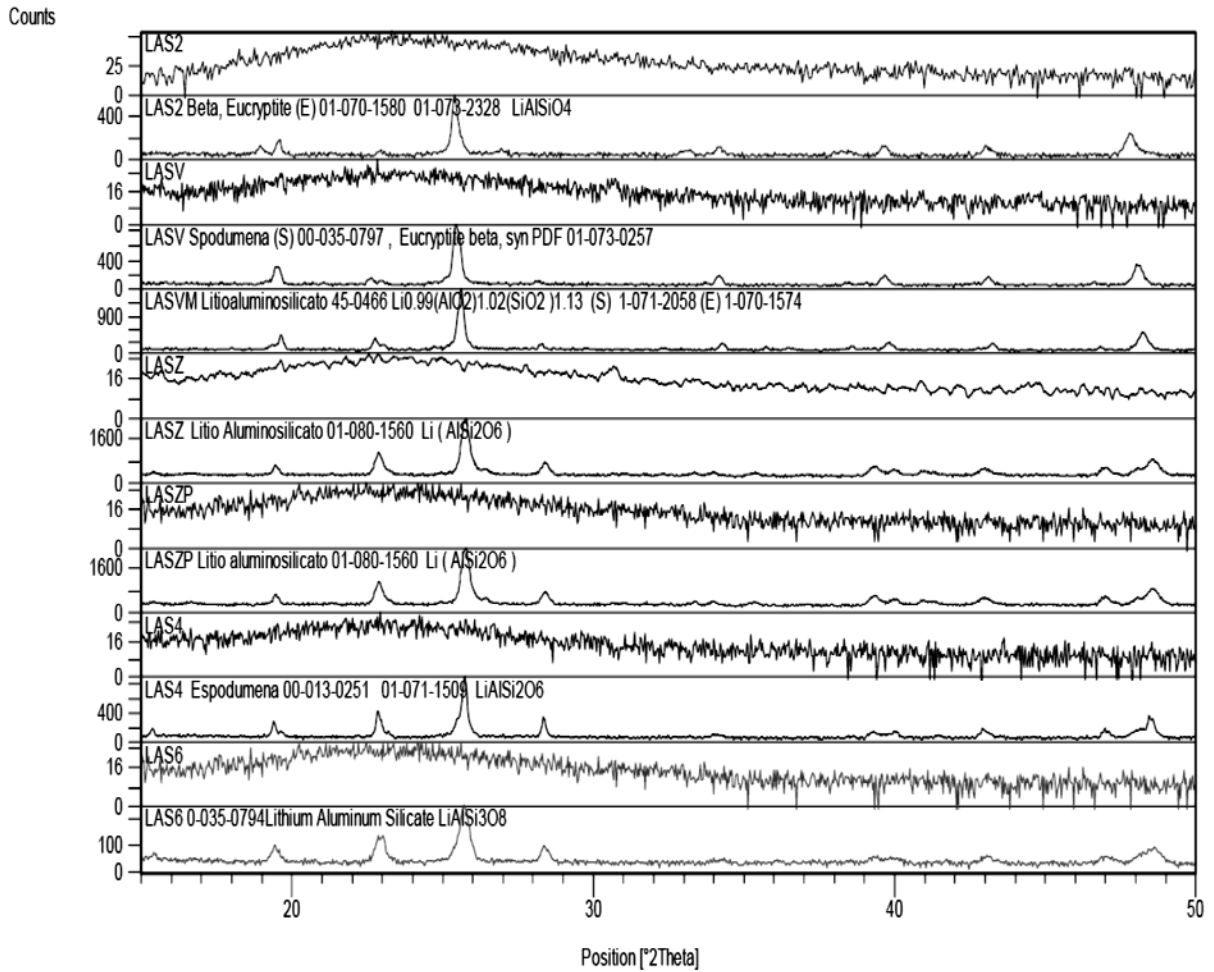


Figura 4-11. Difractogramas de rayos X de los vidrios obtenidos por fusión sin tratamiento térmico y tratados a 1050°C durante una hora.

Tabla 4-4. Fases cristalinas presentes en los vidrios obtenidos por fusión tratados a 1050°C, 1 hora

<i>Muestra</i>	<i>Fases cristalinas</i>	<i>Porcentaje</i>
LAS2	Beta eucryptita	100
LASV	Beta eucryptita	5
	Beta espodumena	69
	Cuarzo	26
LASZ	Beta eucryptita	26
	Beta espodumena	48
	Cuarzo	26
LASZP	Beta eucryptita	21
	Beta espodumena	39
	Cuarzo	21
	Espencerita	17
LAS4	Beta espodumena	100
LAS6	Petalita	50
	Beta espodumena	50

En la composición LAS2 se determinó la evolución cristalina en función de la temperatura. En la figura 4.12 se presentan los difractogramas de rayos X de muestras LAS2 tratadas a 540, 620, 750, 1000, 1020 y 1250 °C. En el intervalo entre 540°C y 620°C se presentan los estados iniciales de cristalización de la β Eucryptita. A medida que

aumenta la temperatura se presentan fases cristalinas más estructuradas todas asociadas a la β -eucryptita.

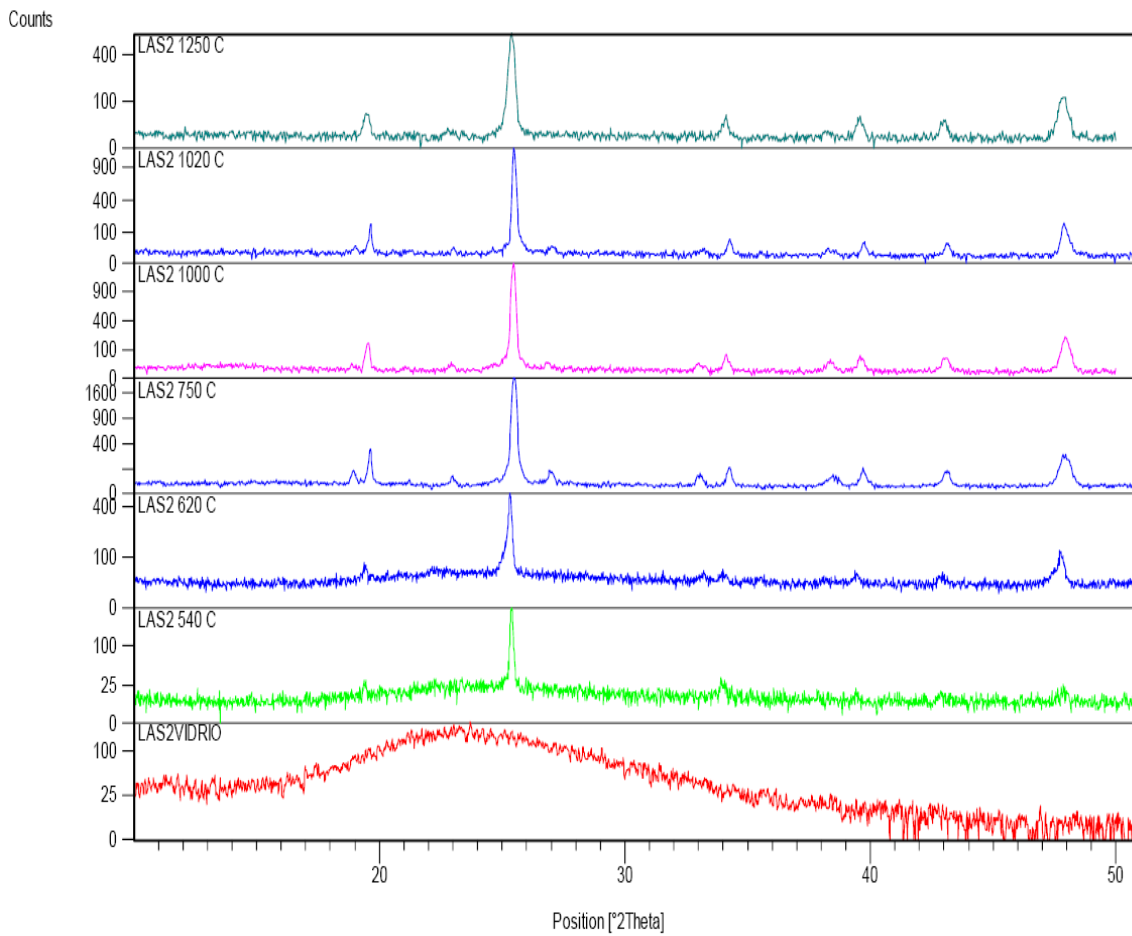


Figura 4-12. Difractogramas de rayos X de muestras de composición LAS2 tratadas a temperaturas entre 540 y 1250°C durante 60 minutos

En la figura 4.13 se observa la evolución cristalina del vidrio de composición LAS2 bajo tratamiento térmico a 620°C durante 30, 60, 120 y 420 minutos. En todos los casos, se identifica como fase cristalina la β -eucryptita de código PDF 01-070-1580, la cual cristaliza muy incipientemente desde los 30 minutos de tratamiento térmico y se observa perfectamente cristalizada después de 420 minutos de tratamiento térmico.

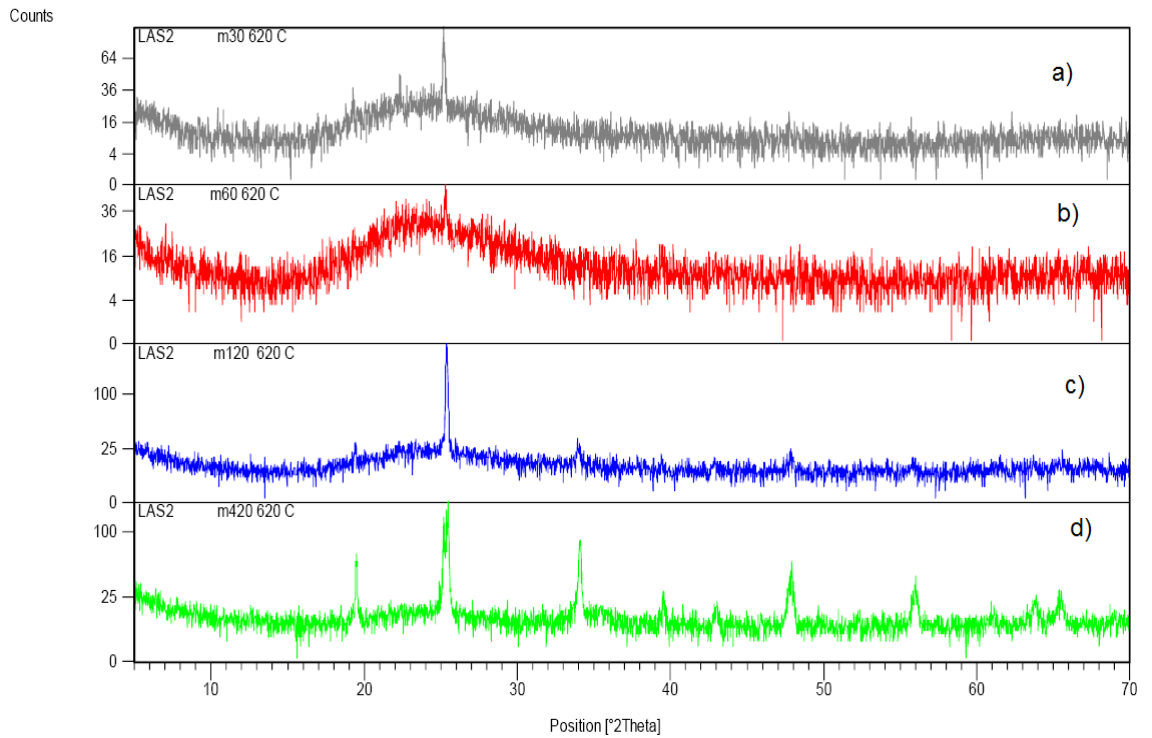


Figura 4-13. Difractogramas de rayos X de la muestra LAS2 tratada a 620°C durante a) 30, b) 60, c)120 y d) 420 minutos

La figura 4.14 contiene los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de composición LAS4 luego de tratamientos térmicos a 600, 750, 850, 1050 y 1250°C, por un tiempo de una hora.

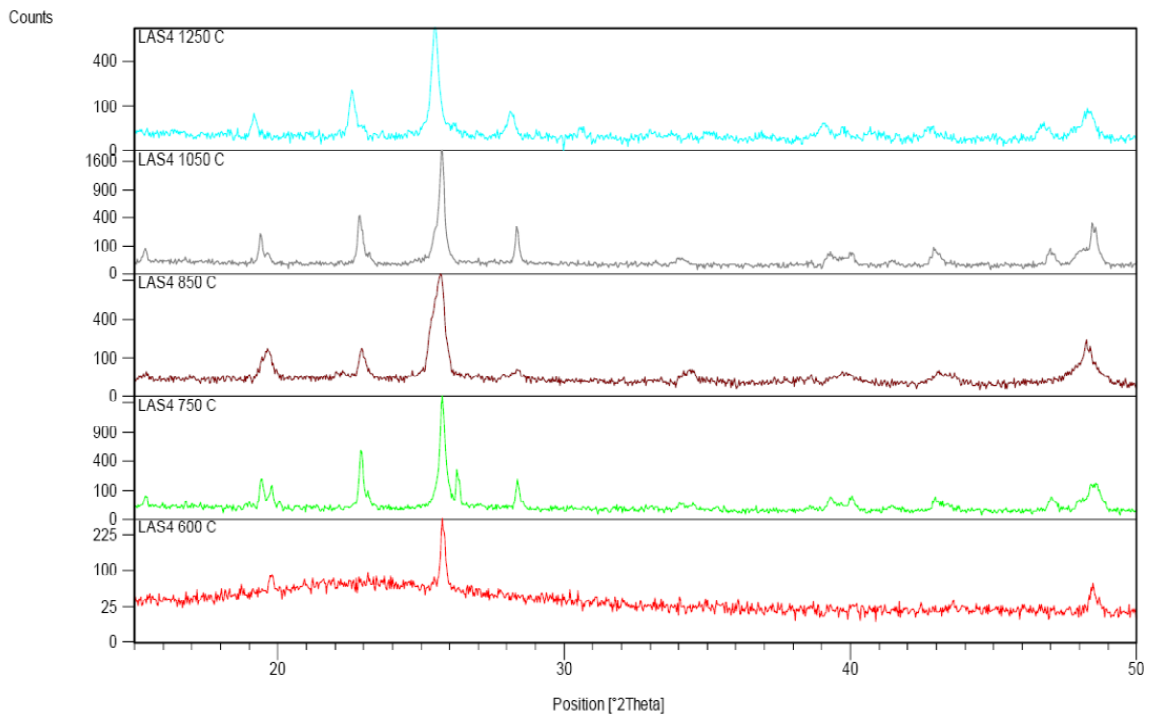


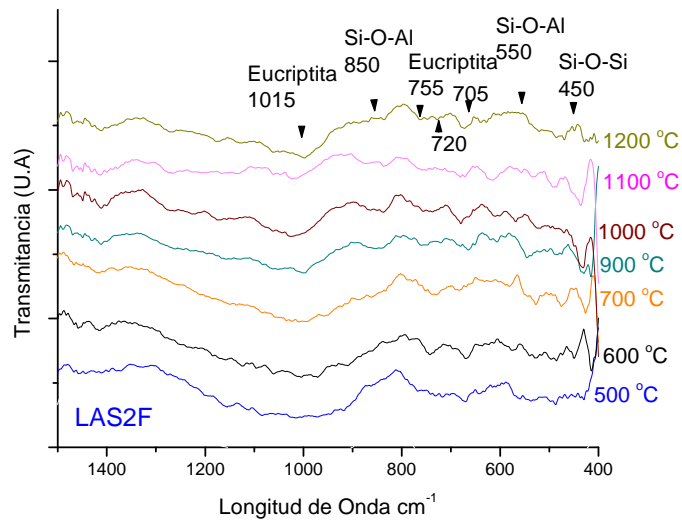
Figura 4-14 Difractogramas de rayos X de muestras de composición LAS4 luego de tratamientos térmicos a 600 °C, 750 °C, 850 °C, 1050 °C y 1250°C durante 60 minutos

4.2.2 Evolución de los grupos funcionales

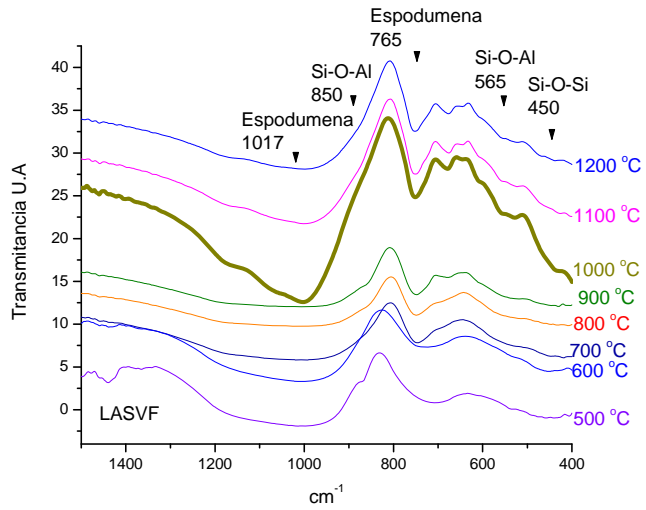
La figura 4.15 presenta los espectros FTIR para las muestras obtenidas por ruta química. Dichos espectros muestran los resultados de la evolución de los grupos funcionales en las muestras de LAS2F, LAVF y LAS4F tratadas térmicamente a temperaturas entre 480°C y 1200°C. Para todas las composiciones estudiadas, la banda de 1380 cm⁻¹ propia de los formiatos está presente hasta los 480°C. La formación de grupos AlO₄ se presenta en la región de los 550 cm⁻¹ y está presente a partir de los 700°C. La polimerización de grupos Si-O-Si se determina en los 450 cm⁻¹ y está presente a partir de los 600°C. Las bandas características de la β-eucryptita a 1015 cm⁻¹, 755 cm⁻¹, 720 cm⁻¹ y 705 cm⁻¹ están presentes desde los 700°C para las composiciones LAS2F y LASVF [220, 223, 225, 226]. Las bandas características de la β-espodumena a 1017 cm⁻¹, 765 cm⁻¹, y 560 cm⁻¹ se encuentran presentes en las muestras de LASVF y LAS4F tratadas a temperaturas por encima de los 1000°C.

De esta información podemos concluir que los grupos funcionales de los compuestos orgánicos desaparecen por encima de los 480°C dejando una matriz de carácter inorgánico. La formación de polimorfos del cuarzo (SiO₂) está presente hacia los 600°C lo cual está de acuerdo con la temperatura de inicio de la cristalización observada. La β-eucryptita se presenta desde los 700°C y hacia los 1000°C se encuentran aluminatos propios de la β-espodumena la cual se forma a esta misma temperatura.

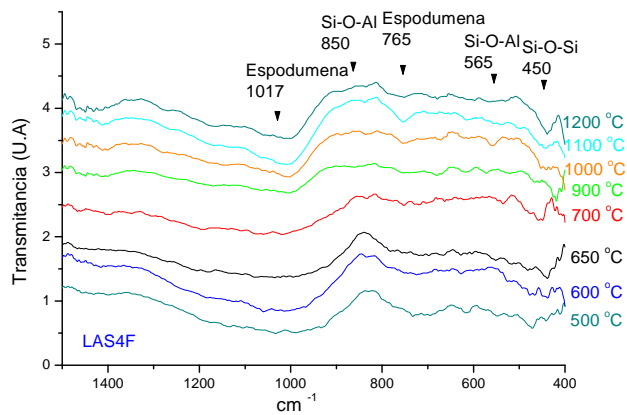
El efecto del tratamiento térmico genera modificaciones estructurales que aumentan la intensidad de vibración activas en el infrarrojo en la banda de 487 cm⁻¹ correspondiente a un estiramiento asimétrico del oxígeno a lo largo de una línea bisectante del ángulo Si-O-Al y aumento en la banda a 1033 cm⁻¹ correspondiente a un movimiento anti simétrico de los oxígenos del tetraedro central en un estiramiento anti simétrico del enlace Si-O-Al corroborado por los trabajos de Ghost [220, 223]. Entonces las vibraciones asociados a estas bandas están relacionadas a la evolución del vidrio a estructuras cristalinas de ordenamiento aluminosilicato de litio.



a)



b)

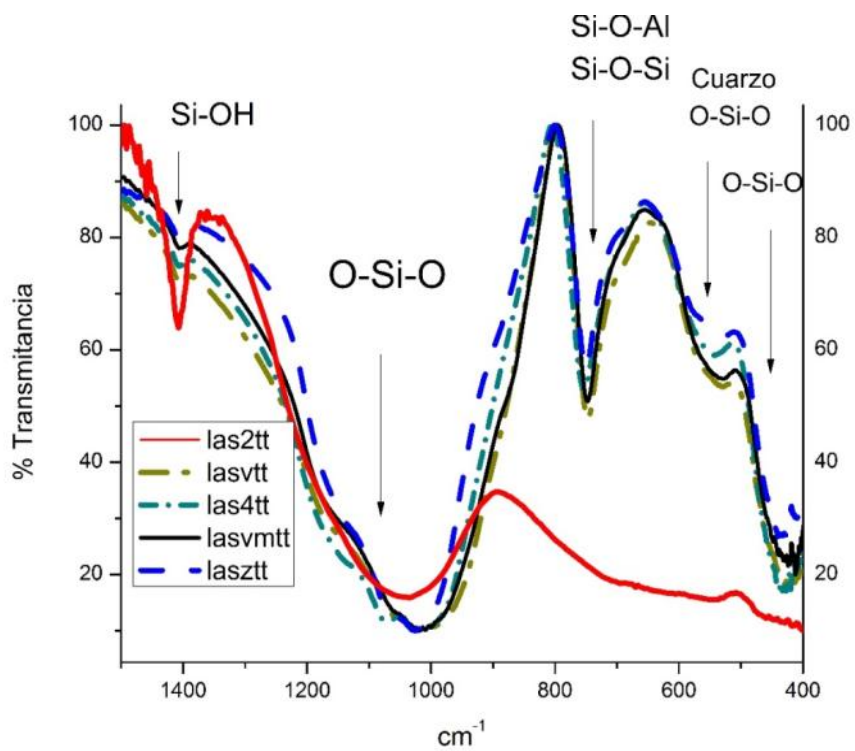


c)

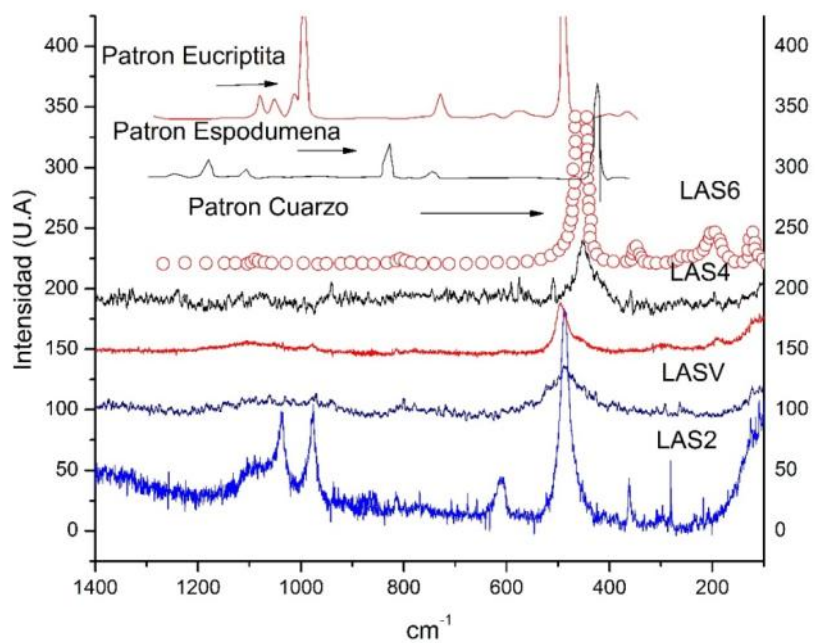
Figura 4-15. Espectros FTIR de las composiciones preparadas por ruta química y tratadas térmicamente entre 480 °C y 1200 °C. a) LAS2F, b) LASVF y c) LAS4F, durante una hora

La figura 4.16 muestra los espectros FTIR (a) y Raman (b) correspondientes a las muestras de vidrio obtenidas por fusión y tratadas térmicamente a 1050°C. Luego del tratamiento térmico existen modificaciones estructurales donde aparece una nueva banda a los 547 cm^{-1} correspondiente a la cristalización de cuarzo. Este efecto es notorio en todas las composiciones menos en LAS2 en la cual el sistema cristaliza preferencialmente en eucryptita. Además se intensifican las bandas de 487 cm^{-1} y 1033 cm^{-1} correspondientes a un reemplazamiento de los iones de aluminio por los de silicio, aumentado la banda entre 462 a 480 cm^{-1} y disminuye la frecuencia de la vibración antisimétrica entre 1173-1080 cm^{-1} , lo cual refleja el hecho de que el enlace Al-O es más largo que el enlace Si-O y este efecto se interpreta como la formación de estructuras cristalinas de aluminio silicato [224].

Los espectros Raman patrón de eucryptita, espodumena y cuarzo publicados por R. Sprengard y otros [5, 227, 228], se representan, para efectos comparativos, con los obtenidos en este trabajo en la figura 4.16 b. Las vibraciones entre 300-500 cm^{-1} corresponden a los modos simétricos de flexión O-Si-O en tetraedros de SiO_4^{2-} . La banda entre 480 y 520 cm^{-1} es notoria en todas las composiciones y correspondiente a la cristalización a estructuras asociadas al cuarzo. Las flexiones entre 850-1200 cm^{-1} corresponden a los modos de estiramiento relacionados con la modificación de la longitud de enlace Si-O-Al [224, 229]. El conjunto total de vibraciones comparadas con los patrones en la composición LAS2 se asocia a la eucryptita, lo cual permite confirmar la evolución cristalina de esta fase de tipo hexagonal. En las otras composiciones se observa la intensificación únicamente de la banda de 446 cm^{-1} , lo cual permite proponer un mecanismo de cristalización tetragonal en estructuras del tipo virgilita en la composición LASV, espodumena en la composición LAS4 y petalita en la composición LAS6 asociados a estructuras predominantes del tipo cuarzo (stuffed quartz) [230].



a



b

Figura 4-16. a) Espectro FTIR de vidrios obtenidos por fusión tratados a 1050°C. b) Espectro Raman de vidrios obtenidos por fusión tratados a 1050°C.

Combinando la información aportada por la difracción de rayos X, la espectroscopia Infrarrojo y el Raman, se puede detectar que bajo tratamientos térmicos de cristalización, en los sistemas no estequiométricos (LASV y LASO), donde se produce espodumena, existe la formación de fases metaestables de cuarzo y eucryptita en forma de soluciones sólidas, las cuales desaparecen con tratamientos térmicos prolongados y a temperaturas superiores a 1100°C.

Tomando como referencia la composición LASVF, en este estudio se indexaron las fases cristalinas en función de la temperatura (500°C - 1200°C) y se identificaron una serie de transformaciones donde el cuarzo está presente en el rango de los 500°C a los 700°C, la fase de eucryptita en el rango de 600°C a los 1100°C y la espodumena a temperaturas superiores a los 700°C. Con la identificación de las fases formadas luego de un tratamiento térmico a una temperatura de 1050°C, se proponen los campos de composición en el diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ que se muestran en la figura 4.17. En este diagrama se comprueban los modelos propuestos por diversos autores [12, 91, 231, 232].

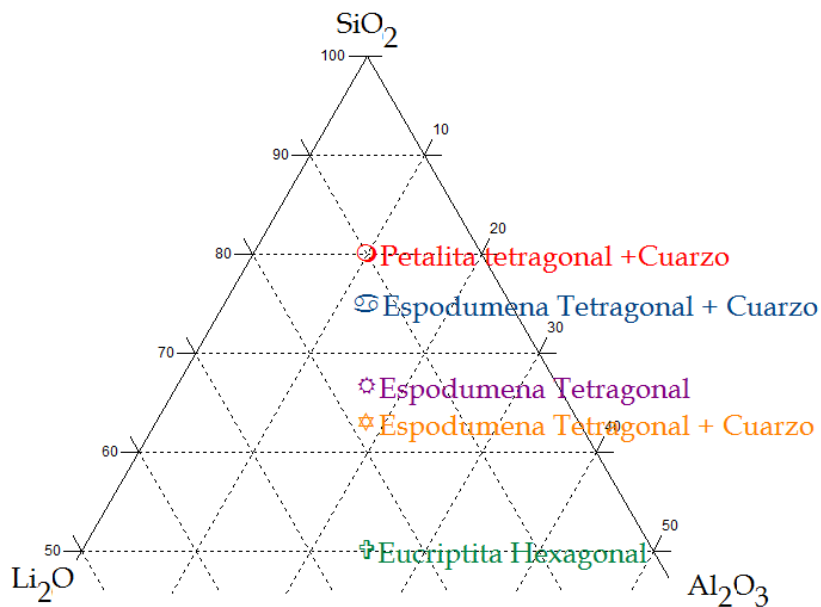


Figura 4-17. Fases cristalinas indexadas luego del tratamiento térmico de los vidrios según su proporción estequiometría de sílice.

4.2.3 Efecto del tamaño de partícula en la cristalización

En la figura 4.18 se muestra el análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC, donde se evalúa la temperatura y la amplitud del pico de cristalización para un monolito y polvos de diferente granulometría de la composición LASZP.

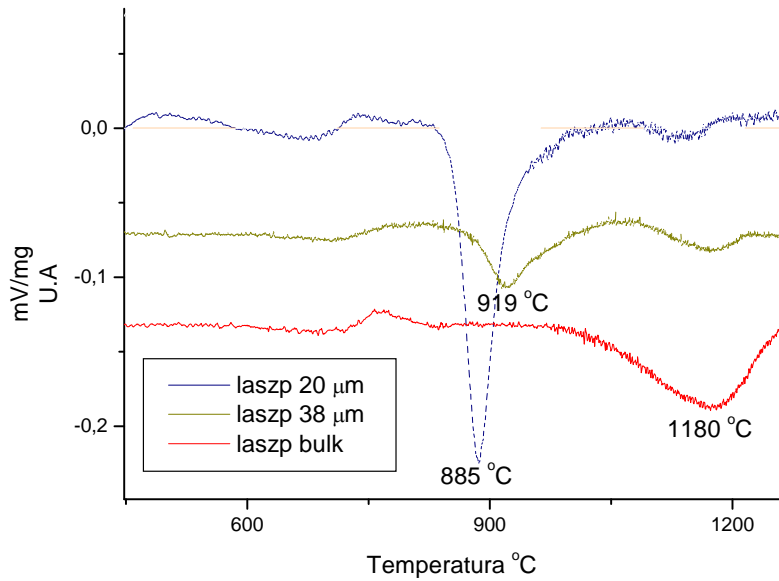


Figura 4-18. Análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC para diferentes granulometrías de la muestra LASZP

El registro de la muestra en masa presenta una temperatura más alta de cristalización y un pico amplio, en comparación con la muestra de 38 μm de tamaño de partícula donde la temperatura de cristalización disminuye y se presenta un pico de cristalización ligeramente más profundo y estrecho. Para la muestra de 20 μm se presenta la temperatura más baja de cristalización y el pico más estrecho e intenso de los tres ensayos. De esta manera, se demuestra el efecto del tamaño de partícula inicial en los procesos de cristalización; a menor tamaño de partícula disminuye la temperatura de cristalización. Esto se explica por la mayor superficie específica de las muestras con menor tamaño de partícula y un volumen menor de transferencia de calor, que facilita los procesos de transformación de fases.

4.2.4 Efecto de la velocidad de calentamiento

En la figura 4.19 se presenta la variación del máximo exotérmico de cristalización para una muestra de vidrio tipo LAS2 evaluado a velocidades de calentamiento de 2, 4, 8, 10 y 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Con esta gráfica es posible establecer los valores de Energía de activación a partir de la forma y profundidad del pico exotérmico de cristalización en función de la velocidad de calentamiento de acuerdo a la ecuación 4.3 [123], [233], [234].

$$\ln(\beta) = -(E/RT_p) + K \quad \text{Ecuación 4-3}$$

Donde β es la velocidad de calentamiento, T_p es la temperatura máxima (la denotada en el pico de cristalización), y E es la energía de activación.

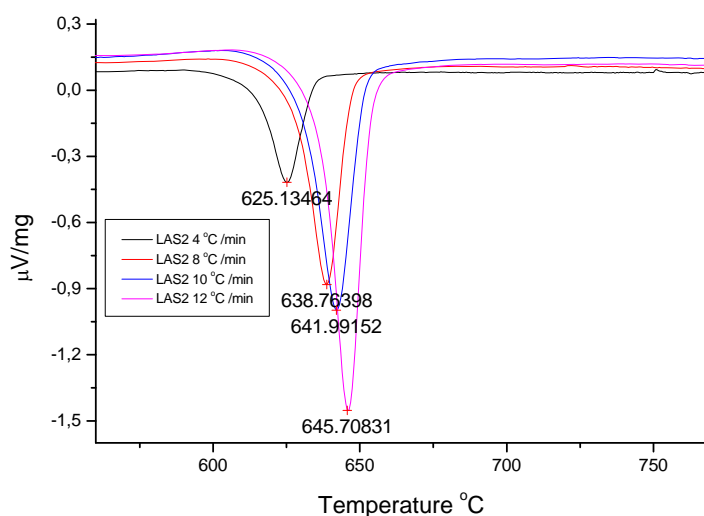


Figura 4-19. Variación del máximo exotérmico de cristalización para una muestra de vidrio tipo LAS2 evaluado a velocidades de calentamiento de 4, 8, 10 y 12°C/min

Utilizando los datos de T_p , para cada velocidad de calentamiento y haciendo un gráfico de $\ln(\beta)$ versus $1/T_p$ para diferentes tratamientos isotérmicos, se pueden obtener los valores de E , las energías de activación para la cristalización en cada una de las composiciones, que en este caso en particular es del orden de 270 kJ/mol. Independiente de la cuantificación de esta energía lo que se pretende es demostrar la sensibilidad de los procesos de transformación a las diferentes velocidades de calentamiento y su efecto en la temperatura de cristalización, lo cual será utilizado posteriormente para el cálculo de otras variables termodinámicas según los modelos presentados por otros autores [14–22].

4.2.5 Mecanismos de cristalización y velocidades de calentamiento

Si el mecanismo de cristalización de un vidrio es en volumen, la forma de la curva DSC no varía significativamente en la profundidad y temperatura de transformación al cambiar el tamaño de las partículas o la velocidad de calentamiento. Por el contrario, en procesos de cristalización catalizados en la superficie la forma de la curva DSC varía con el tamaño de partícula y con la velocidad de calentamiento. En este estudio, como se puede apreciar en las figuras 4.18 y 4.19 la curva DSC varía para todas las composiciones estudiadas. De la información del análisis térmico DSC podemos concluir que el tipo de cristalización es en la superficie y que depende significativamente de la calidad y el tamaño de las partículas vítreas; las partículas más pequeñas inducen procesos de cristalización a menores temperaturas.

En la figura 4.20 se presentan las temperaturas de cristalización de cada una de las composiciones preparadas por fusión. Las velocidades más tempranas de transformación se presentan en las composiciones tipo eucryptita (LAS2) y la ortoclasea de litio (LASO), mientras que la composición en la que aparece más tardíamente la cristalización es de LASZP (virgilita modificada con óxidos de zinc y fosforo). El orden de cristalización en términos de menor a temperatura de cristalización es LAS2 < LASO < LASZ < LAS4 < LASV < LASVM < LASZP.

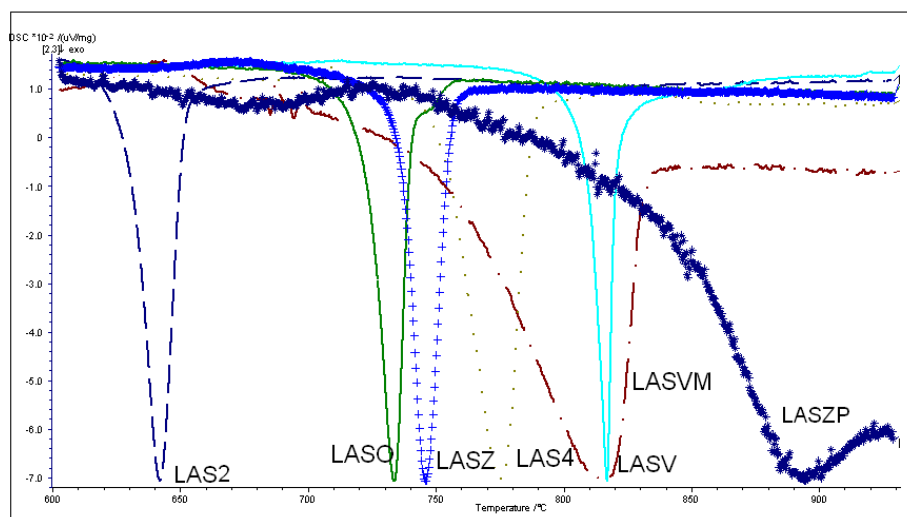


Figura 4-20. Temperaturas de cristalización en los polvos vítreos obtenidos por fusión

4.2.6 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica frente a la desvitrificación se puede evaluar al considerar la diferencia entre la temperatura de cristalización T_c y la temperatura de transición vítrea T_g . Un valor alto y positivo de $T_c - T_g$ retarda los procesos de cristalización. Como muestra la gráfica de la Figura 4.21, la mayor estabilidad térmica se encuentra en la composición modificada con zinc y fósforo cuya diferencia es de 80°C , y las menores se detectan en los sistemas LAS2 y LASO, donde no es clara la diferencia de temperaturas T_c y T_g , indicando una súbita tendencia a la desvitrificación. Para todos los vidrios del sistema LAS estudiado, la estabilidad térmica frente a la desvitrificación se mejora significativamente en composiciones no estequiométricas (LASV), así mismo, esta estabilidad se ve incrementada al incorporar iones (PO_4^{3-}) y óxidos de ZnO ó MgO.

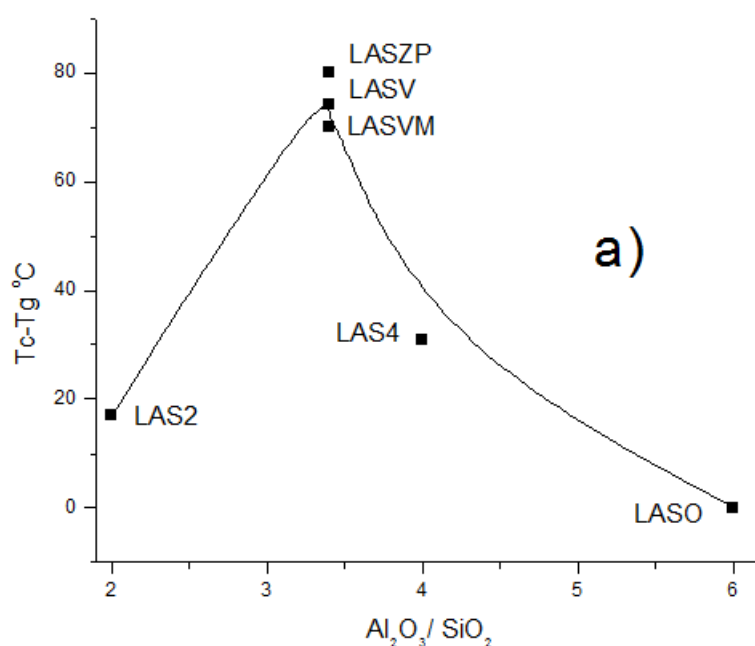


Figura 4-21. Estabilidad térmica ($T_c - T_g$) para las diferentes composiciones estudiadas

Saad y Poulain [235], estudian la resistencia a la desvitrificación después de formar el vidrio utilizando el parámetro de estabilidad térmica según la ecuación 4.4 La tabla 4.5 presenta el parámetro de estabilidad S. Se puede establecer como se reduce la estabilidad al aumentar el contenido de óxido de silicio. Las mayores estabilidades se presentan en las composiciones no estequiométricas modificadas con óxido de zinc y fósforo LASZP.

$$S=(T_p-T_c)(T_c-T_g)/T_g$$

Ecuación 4-4

Tabla 4-5 Parámetro de estabilidad térmica S para las formulaciones obtenidas por fusión

Muestra	Formula	Estabilidad térmica $S=(T_p-T_c)(T_c-T_g)/T_g$
LAS2	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	7.11
LASV	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4 \text{SiO}_2$	10.58
LAS4	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$	3.63
LASO	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$	0.84
LASVM	$0.2\text{MgO} \text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4\text{SiO}_2$	4.06
LASZ	$0.2\text{ZnO} \text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4 \text{SiO}_2$	5.11
LASZP	$0.1\text{ZnO}0.1\text{P}_2\text{O}_5\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.4 \text{SiO}_2$	13.74

4.2.8 Cinética de crecimiento de cristales

El proceso de crecimiento depende de las posibilidades de transporte de las unidades estructurales que componen el vidrio inicial y la velocidad de crecimiento de los cristales varía en función de la temperatura. Cuando estas son elevadas el crecimiento es pequeño, como consecuencia de la dificultad para disipar del sistema el calor de cristalización liberado, y a temperaturas bajas su crecimiento se ve frenado por el continuo y rápido aumento de la viscosidad del vidrio que dificulta la difusión.

La cinética de crecimiento de cristales por métodos isotérmicos se estudió mediante tratamiento digital de las imágenes obtenidas en el microscopio óptico. Se hizo una calibración del número de píxeles contenidos en un micrómetro cuadrado. Se definieron los bordes de cristales y se midieron los diámetros mayores y menores de los mismos para cuantificar el crecimiento en función del tiempo y la temperatura de tratamiento.

Debido a la distribución heterogénea de los núcleos en la superficie y las altas velocidades de desvitrificación, en este estudio de crecimiento de los cristales, se determinó que en los sistemas estudiados a temperaturas altas, existe generación de grandes tensiones que hacen interaccionar los dominios de los cristales, las piezas presentan fractura espontánea y pierden la transparencia debido a una transformación estructural y volumétrica que afecta las propiedades mecánicas de los vitrocerámicos en la forma de monolito.

En la figura 4.22 se presentan las velocidades de cristalización de las composiciones obtenidas por fusión. Las fases estequiométricas tienen tendencia a desvitrificar con mayor facilidad (LAS2 > LASO > LAS4) que las fases no estequiométricas (LASV Y LASZP). Dando así un orden de velocidad de crecimiento que se comporta en la tendencia LAS2 > LASO > LAS4 > LASV > LASV > LASZP.

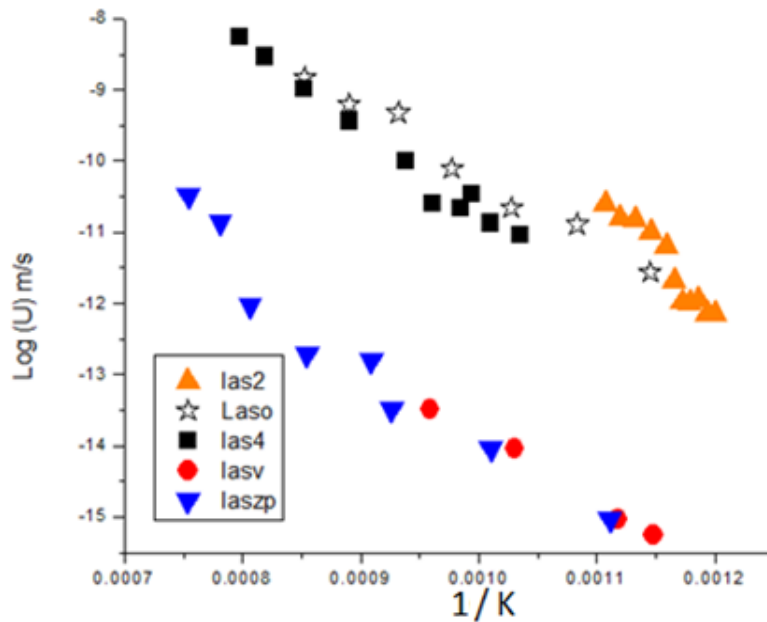


Figura 4-22. Velocidades de crecimiento de cristales en función de la temperatura para las composiciones obtenidas por fusión

Dado que por ruta química se obtienen polvos finos, éstos solo se pueden estudiar mediante técnicas de análisis térmico DSC. El análisis térmico es ampliamente usado para la investigación de la cinética de cristalización de vidrios mediante los métodos llamados isotérmicos y no isotérmicos [1-22]. En el método isotérmico, las muestras de vidrio son rápidamente calentadas y mantenidas a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea; la cristalización ocurre a una temperatura constante [1,4,7,9,12,13]. En el método no isotérmico, las muestras de vidrio se calientan a una velocidad constante y se cristalizan durante el proceso térmico [14-22]. Se han propuesto varias ecuaciones, intentando interpretar los datos [14-22]. La mayoría de estas ecuaciones, como lo es la ecuación 4.5, asume que la variación de temperatura de la cristalización máxima, T_p , en las curvas del análisis no isotérmico se relaciona con la velocidad de calentamiento β . La energía de activación para la cristalización, E , es uno de los parámetros cinéticos más importantes para la transformación de fases a partir de vidrios.

Utilizando la ecuación 4.5 y haciendo un gráfico de $\ln k$ versus $1/T_p$ para diferentes tratamientos isotérmicos, se pueden obtener los valores de E . Si se grafica $\ln(T_p^2/\beta)$ versus $1/T_p$ y usando la energía de activación E calculada anteriormente se puede determinar el factor de frecuencia ν usando respectivamente la pendiente y la intersección.

$$\ln K = \ln \nu - \frac{E}{RT_p} \quad \text{Ecuación 4-5}$$

En la Figura 4.23 se presentan las energías de activación para la cristalización de las composiciones obtenidas por fusión, calculadas mediante los datos obtenidos por microscopía y para las composiciones obtenidas por ruta química, usando los datos

obtenidos en el análisis térmico mediante la ecuación 4.3. Las composiciones con menor energía de cristalización son las fases estequiométricas LAS2, LAS4 y LASO y las de mayor energía son aquellas con una proporción no estequiométrica en la relación SiO₂/Al₂O₃ de 3,4 y en especial las composiciones similares modificadas con óxidos de fósforo, magnesio o zinc. Los valores más altos de energía de activación indican un mayor consumo energético para lograr el reordenamiento estructural propio de la cristalización. Aunque se evalúan en un amplio intervalo de temperatura, en comparación con la energía para activar el flujo viscoso, en la medida que disminuye la energía de cristalización (facilidad para desvitrificar) se aumenta la energía de flujo viscoso (dificultad para sinterizar)[153]

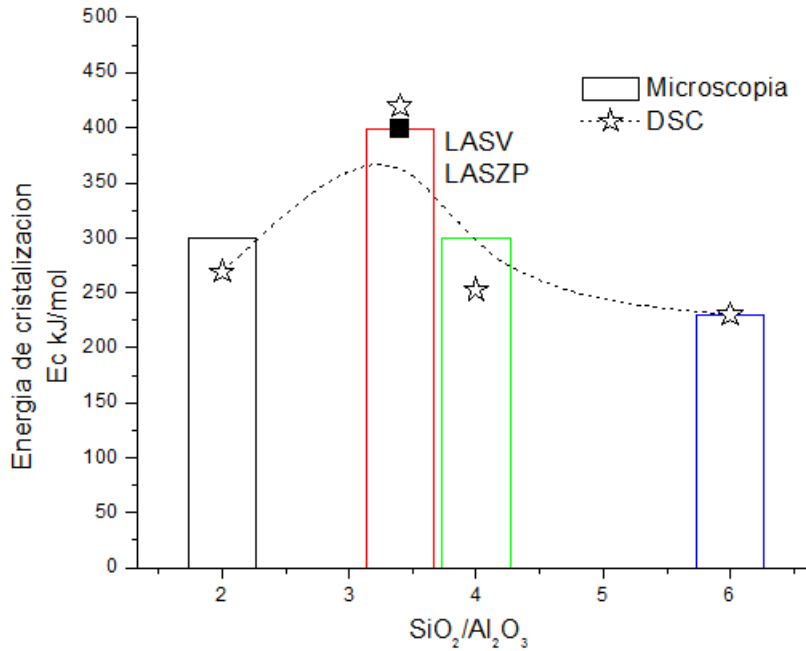


Figura 4-23. Energía aparente de activación para la cristalización

Una vez calculadas las energías de cristalización y utilizando la ecuación 4.6, se propone un método para obtener las velocidades de crecimiento de cristales a partir de la cinética de la cristalización de un vidrio LAS. En la figura 4.24 se presenta la velocidad de crecimiento U de los cristales en las muestras obtenidas por ruta química.

$$U = K \exp\left(\frac{-Ec}{RT}\right)$$

Ecuación 4-6

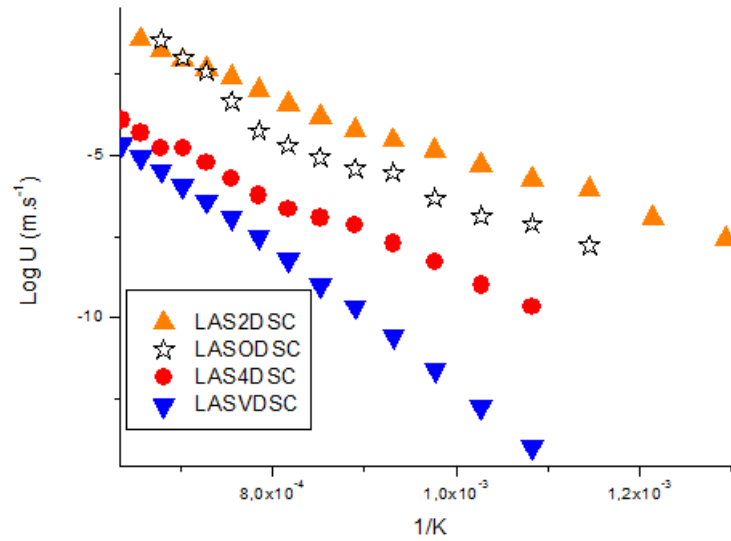


Figura 4-24. Velocidades de crecimiento de cristales en función de la temperatura a partir de DSC

La velocidad de crecimiento se comporta en el orden de LAS2DSC > LASODSC > LAS4DSC > LASVDSC. Las velocidades más altas de crecimiento se presentan en las composiciones tipo eucryptita (LAS2) y la ortoclasa de litio (LASO). Las muestras obtenidas por ruta química presentan una mayor velocidad de cristalización respecto al crecimiento de los cristales en los vidrios preparados por fusión, dando una secuencia similar de transformación. La posible diferencia en la velocidad de cristalización está asociada al área superficial que modifica los sitios activos de cristalización y la mayor transferencia de calor en partículas micrométricas en comparación con los bloques monolíticos milimétricos donde se dificulta la transferencia de calor.

En la figura 4.25 se describen las fracciones transformadas en función del tiempo (0 a 5000 segundos) a temperaturas constantes (550 a 800°C) según la teoría general para la cinética de transformación de fases, también conocida como teoría de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami [27, 72, 73, 74]. En este caso la fracción volumétrica de cristales está dada por la ecuación 4.7:

$$x(t,T) = 1 - \exp\left[\left(\frac{-\pi}{3}\right)IU^3t^4\right] \quad \text{Ecuación 4-7}$$

donde t es el tiempo de tratamiento térmico a la temperatura T. Este mecanismo de transformación es válido cuando I es relativamente baja, de forma que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente hasta el final de la transformación.

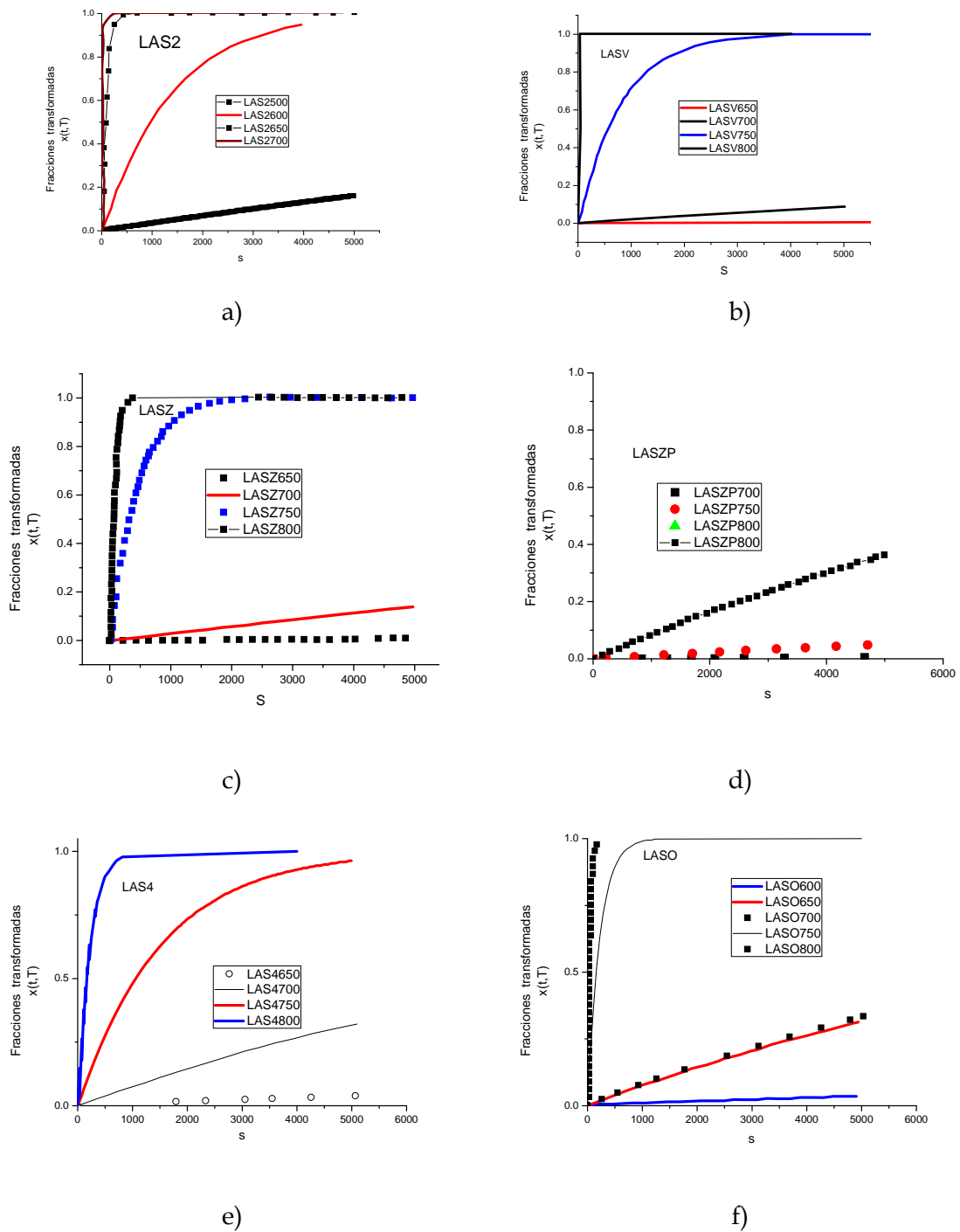


Figura 4-25. Fracciones transformadas en función del tiempo (0 a 5000 segundos) a temperaturas constantes (550 a 800°C) para las muestras obtenidas por fusión. a) LAS2, b) LASV, c) LASZ, d) LASZP, e) LAS4 y f) LASO.

Para la fracción cristalizada, se considera la ecuación 4.8 de Avrami, para el cálculo de un parámetro que se relaciona con el mecanismo de cristalización.

$$x(t, T) = 1 - \exp[-kt^n] \quad \text{Ecuación 4-8}$$

Donde $x(t, T)$ es la fracción cristalizada a una temperatura T en el tiempo t , n es el exponente de Avrami el cual es una constante adimensional que se relaciona con el mecanismo de nucleación. En los estudios de transformación de fase es común aplicar la ecuación 4.9. Se representa gráficamente $\ln[\ln(1-x)^{-1}]$ versus $\ln(t)$, y se calcula el coeficiente de Avrami n , el cual es obtenido de la pendiente de la recta [19, 72, 73, 74].

$$\ln[\ln(1-x)^{-1}] = \ln K + n \ln t \quad \text{Ecuación 4-9}$$

Utilizando logaritmos y reordenando la ecuación 4.9, se obtiene la ecuación 4.10

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad \text{Ecuación 4-10}$$

Para cambios pequeños de temperatura, los valores de frecuencia y energía de activación para la cristalización pueden ser constantes, pero para cambios bruscos de temperatura las transformaciones dependen principalmente de los procesos de nucleación y crecimiento. De acuerdo a la ecuación 4.10 se espera que una gráfica de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$ sea lineal, de la cual se extraen los valores de n y de k (Figura 4.26).

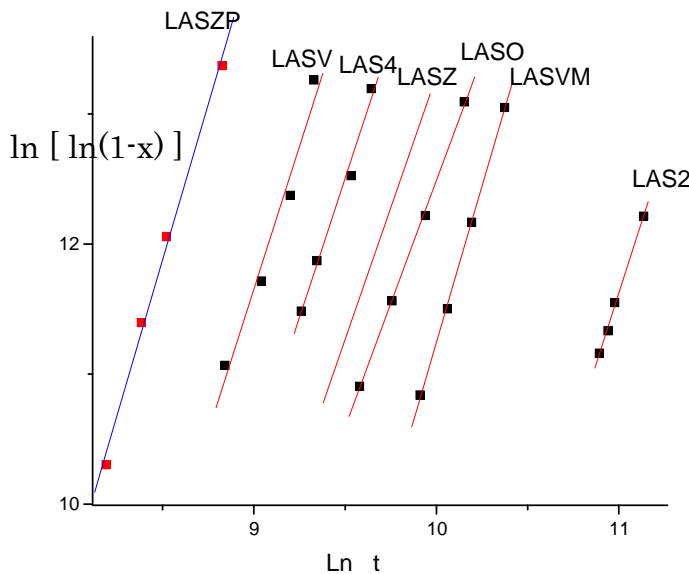


Figura 4-26. Gráfica de $\ln[\ln(1-x)^{-1}]$ versus $\ln(t)$, para el cálculo del coeficiente de Avrami n obtenido de la pendiente de la recta

Los valores experimentales de n están entre 2.16 y 2.95, que pueden interpretarse como 2 y 3, donde n es una constante que depende del mecanismo de cristalización. Como el proceso global se asocia a una cristalización catalizada en la superficie, estos valores de n permiten clasificar el proceso como una cristalización con crecimiento en tres dimensiones, con número variable de núcleos y controlado por la interfase. Estos valores cubren procesos donde el número de veces decrece con el tiempo hasta volverse constante, donde $3 \leq m \leq 4$, m es llamada constante de Avrami, y se toma el valor de m igual a 4 cuando el crecimiento es controlado por la interfase.

4.2.9 Conclusiones parciales

La morfología de los cristales formados a partir del tratamiento térmico de los vidrios estudiados es inicialmente oolítica. Según el tiempo de tratamiento térmico, dicha morfología evoluciona a geometrías hexagonales y en forma de estrella. La alta desvitrificación en los estados finales de crecimiento de los cristales, implica una intensa competencia a nivel de los bordes de granos y las interfaces de los cristales, lo cual genera grietas en el material.

Según la composición del vidrio de partida, en los procesos de cristalización concurren principalmente cambios estructurales que generan fases metaestables de sistemas hexagonales, que cambian a sistemas tetragonales del tipo Beta eucryptita en la muestra LAS2; Beta eucryptita, Beta espodumena y Cuarzo en la composición LASV; Beta eucryptita, Beta espodumena, Cuarzo y Espencerita en la composición LASZP; Beta espodumena para la composición LAS4 ; y Petalita y Beta espodumena en la composición LASO.

El tipo de cristalización en los vidrios estudiados se ve afectado por el tamaño de la partícula. Inicialmente la cristalización es en la superficie pero con el desarrollo de cristales en tres dimensiones. Al reducir el tamaño de partícula, la cristalización queda controlada en dos dimensiones frenando los procesos de desvitrificación. La mayor estabilidad se presenta en las composiciones no estequiométricas con óxidos modificadores de red. Para todos los casos siempre es mayor la velocidad de cristalización en la composición preparada por ruta química, la cual está conformada por polvos finos con partículas de formas esféricas que poseen una alta área superficial y mayor reactividad.

En el estudio del crecimiento de los cristales en monolitos, se determinó que en los sistemas estudiados a temperaturas altas, existe generación de grandes tensiones que hacen interaccionar los dominios de los cristales. Las piezas presentan fractura espontánea y pierden la transparencia debido a una transformación estructural y volumétrica que afecta las propiedades mecánicas de los vitrocerámicos masivos.

Comparando los resultados de los tamaños de las partículas obtenidas en cada uno de los procesos, se concluye que mediante los procesos de síntesis química es posible obtener granulometrías más finas a partir de los geles secos y calcinados sin necesidad de realizar procesos posteriores de molienda y tamizado. Estos tamaños corresponden a la aglomeración de partículas nanométricas que generan un tamaño secundario mayor.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS VITROCERÁMICOS

4.3.1 Fracción cristalizada

Los termogramas evaluados a diferentes velocidades de calentamiento β , son útiles para determinar la fracción cristalizada que está dada por la expresión $x=A(T)/A$. Donde A es el área total de la isoterma entre el inicio y al final de la cristalización, y $A(T)$ es el área entre T_i y la temperatura T . La representación gráfica de la fracción cristalizada presenta curvas en forma de S en función de la temperatura para las diferentes velocidades de calentamiento. La figura 4.27 presenta las gráficas de la fracción cristalizada en función de la temperatura para varios sistemas amorfos obtenidos por fusión.

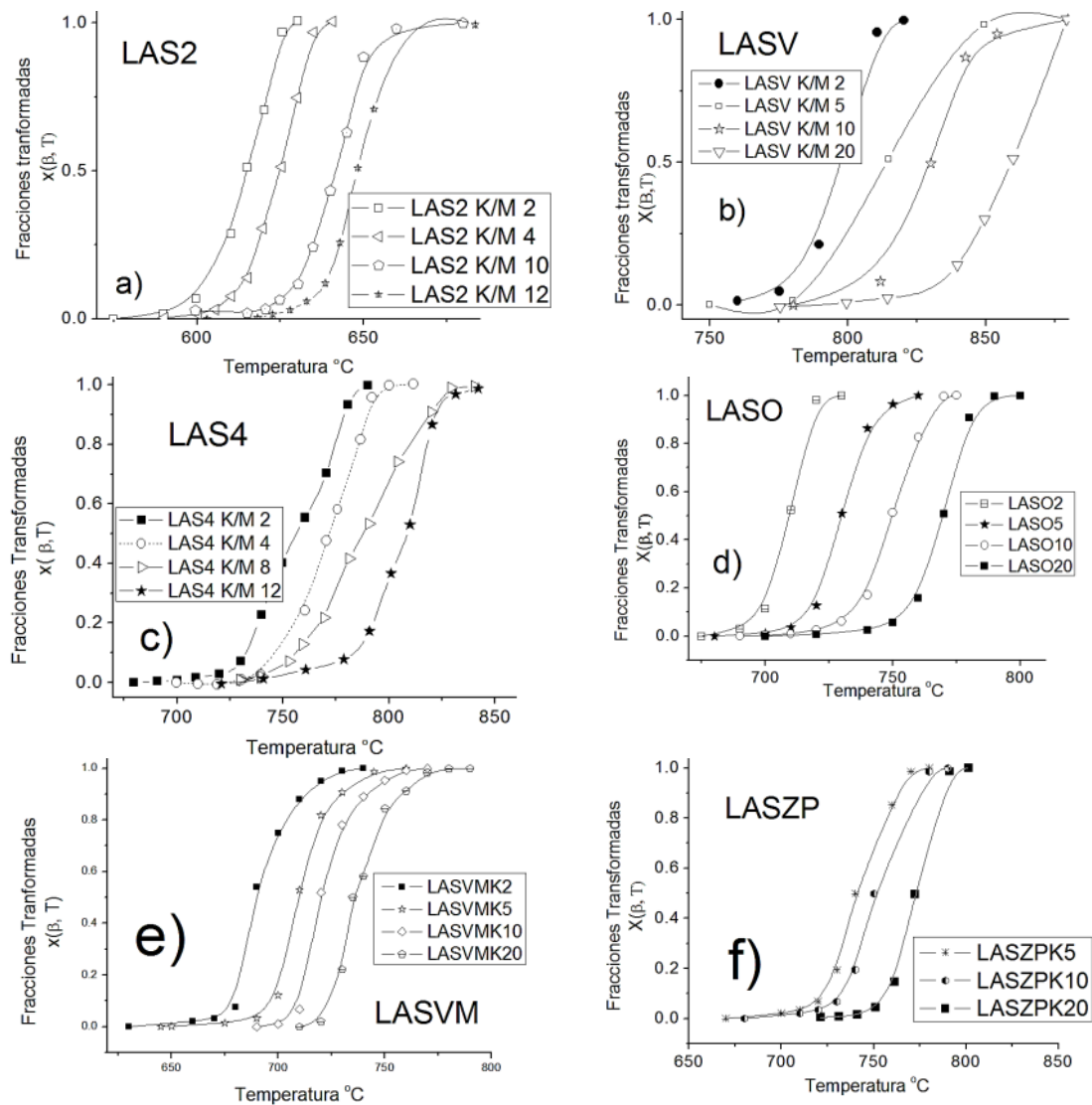


Figura 4-27. Fracción cristalizada en función de la temperatura para los vidrios obtenidos por fusión

En la Figura 4.28, se observan las gráficas correspondientes a los procesos de cristalización en función de la velocidad de calentamiento, para los sistemas obtenidos por ruta química. De la forma de las gráficas se puede determinar que en el tratamiento térmico existen otros procesos simultáneos que modifican significativamente la típica forma de S propia de estas transformaciones, manteniendo un desplazamiento de los procesos de cristalización a temperaturas mayores a medida que aumenta la velocidad de calentamiento.

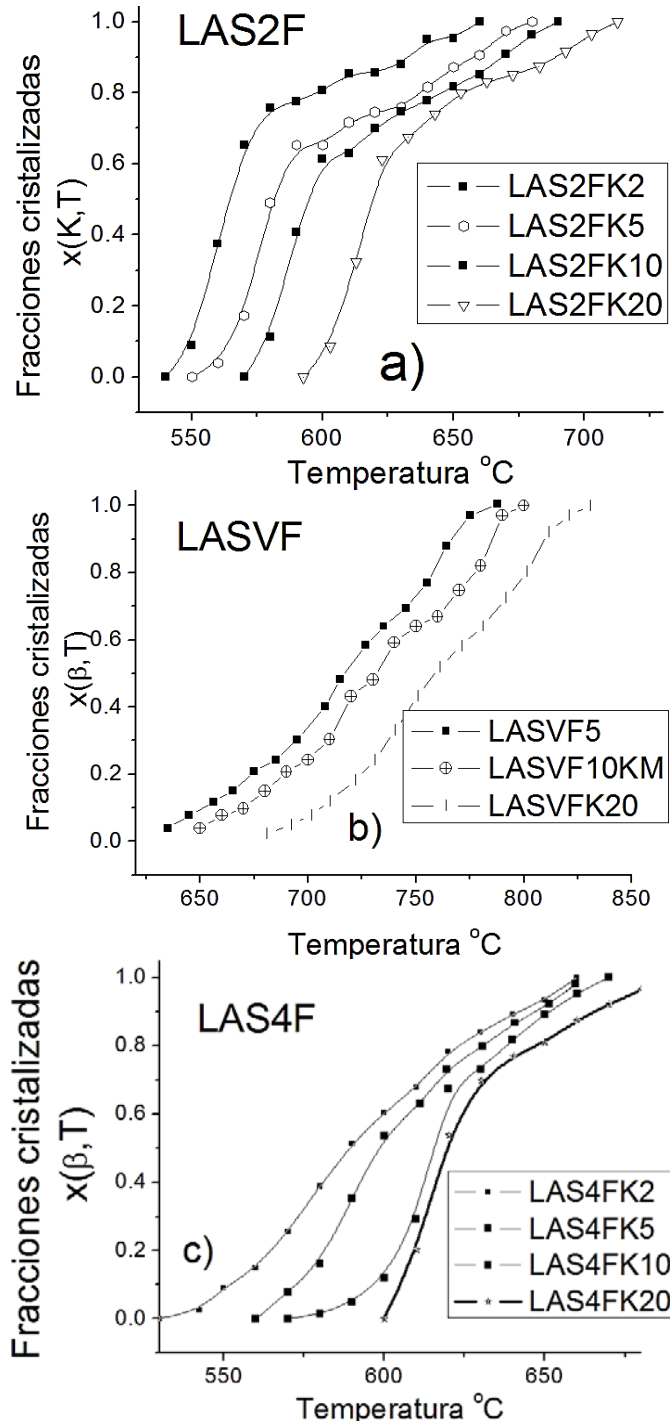


Figura 4-28. Fracción cristalizada en función de la velocidad de calentamiento en vidrios obtenidos por síntesis química.

En la figura 4.29 a se comparan las gráficas de la fracción cristalizada a una misma velocidad de calentamiento para los vidrios obtenidos por fusión. En estas gráficas se verifica que el orden de desvitrificación es LAS2 > LASO > LAS4 > LASV. El proceso de transformación en las fases no estequiométricas es más lento. Al comparar la velocidad de transformación en la fase LASV en la Figura 4.29b con óxidos que sustituyen el óxido de litio, se encuentra que la velocidad de transformación aumenta al incorporar óxido de magnesio y se hace más lenta al incorporar óxidos de zinc y fósforo como modificadores de la red que inducen a una cristalización en el volumen.

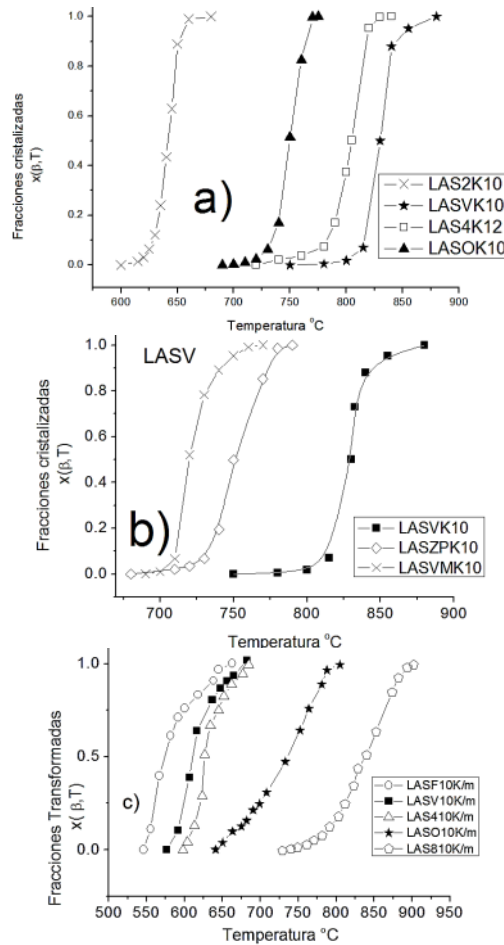


Figura 4-29. Comparación de la fracción cristalizada a una misma velocidad de calentamiento en los vidrios obtenidos por a) fusión, b) modificado y c) ruta química.

Como se muestra en la Figura 4.29 c, a diferencia de la composición LAS8F que fue imposible prepararla por fusión, en las composiciones preparadas por ruta química se observa una tendencia similar en la facilidad de desvitrificación (LAS2 > LASOF > LAS4F > LASVF > LAS8F), en comparación a los vidrios de igual estequiometría preparados por fusión.

Para una misma velocidad de calentamiento β , en la figura 4.30 se grafica el porcentaje de fracción cristalizada con la temperatura. En estas gráficas es posible comparar la facilidad de cristalización de los compuestos obtenidos por ruta química (LAS2F, LASVF, LAS4F, LASOF) en comparación con la misma composición obtenida por fusión (LAS2, LASV, LAS4, LASO). Para todos los casos siempre es mayor la

velocidad de cristalización en la composición preparada por ruta química, la cual está conformada por polvos finos con partículas de formas esféricas, los cuales poseen una alta área superficial y mayor reactividad [221].

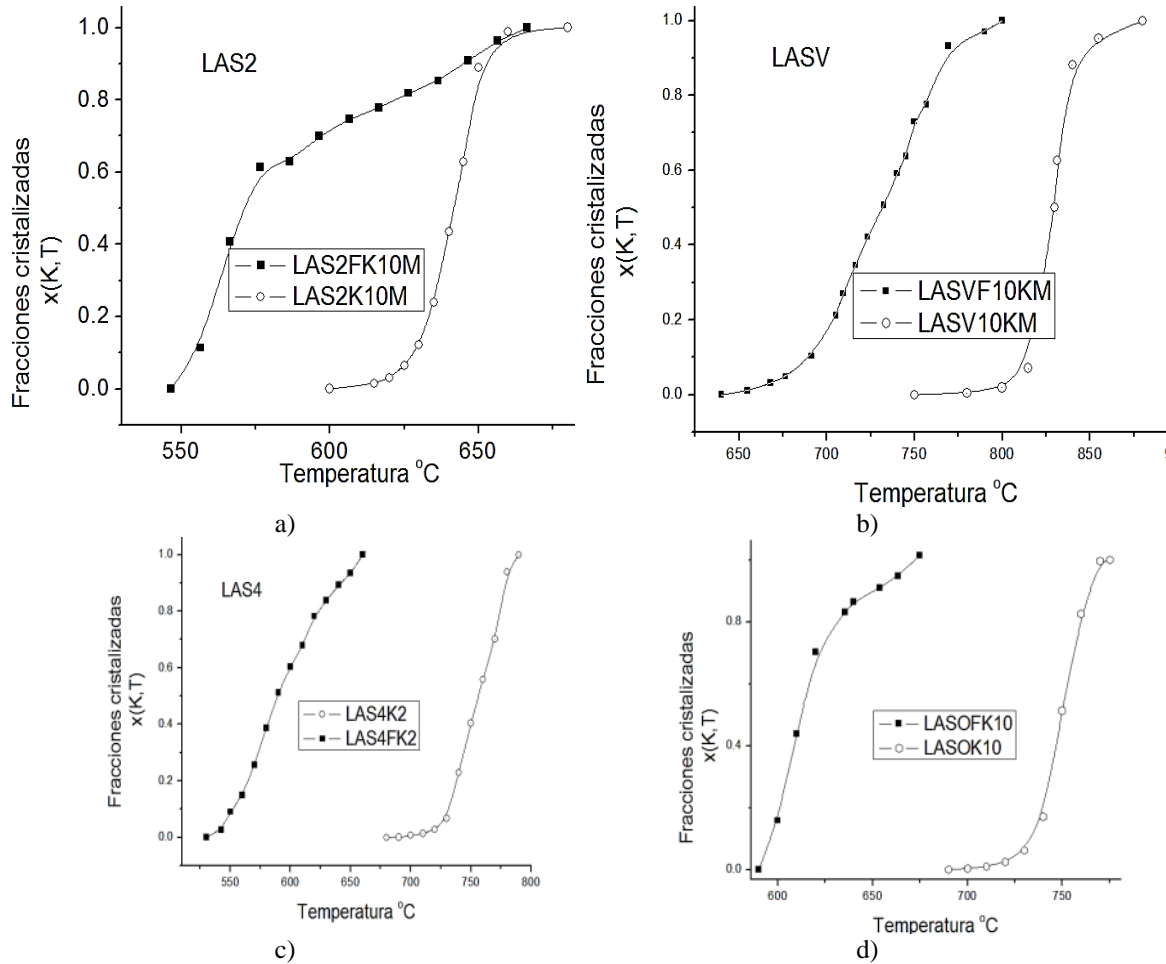


Figura 4-30. Comparación de la fracción cristalizada a una misma velocidad de calentamiento en compuestos obtenidos por fusión y ruta química. a) LAS2F, LAS2; b) LASVF, LASV; c) LAS4F, LAS4; d) LASOF, LASO.

4.3.2 Orden de cristalización

La información extraída de los análisis térmicos fue tratada para determinar los parámetros cinéticos de cristalización, es decir, la energía de activación para la cristalización E_a y el orden de reacción n . El orden de cristalización de acuerdo a los parámetros de Avrami, se calculó usando el método de Ozawa [113, 114, 124, 236], mediante la ecuación 4.11

$$-n = \left| \frac{d[\text{Ln}(-\text{Ln}(1-\chi))]}{d(\text{Ln}\beta)} \right|$$

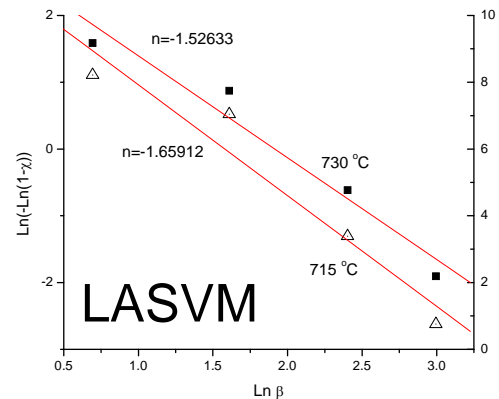
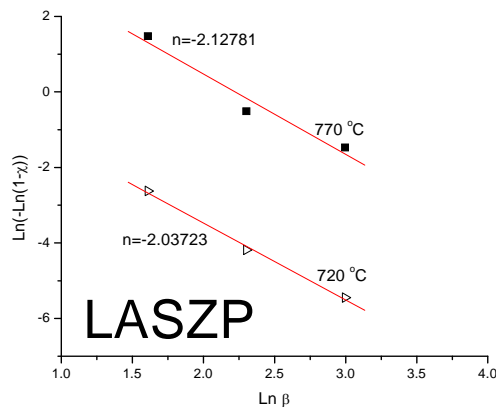
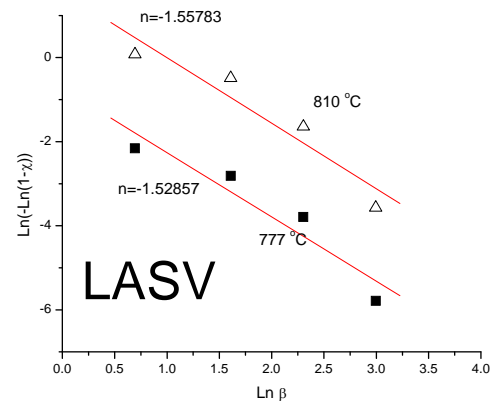
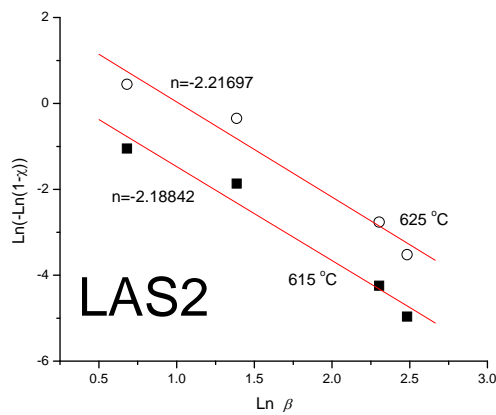
Ecuación 4-11

Donde n es el parámetro de Avrami, χ es la fracción cristalizada y β es la velocidad de calentamiento.

La fracción cristalizada se obtiene a la misma temperatura usando diferentes velocidades de calentamiento. En la práctica, χ es la relación de la fracción cristalizada a una temperatura con respecto al total del área del pico de cristalización.

Según las pendientes de las gráficas en la figura 4.31, los vidrios obtenidos por fusión presentan valores de n entre 1 y 2,7 indicando que ocurre un proceso combinado de cristalización en la superficie y en el volumen, predominando el primero (Tabla 2.1). Sin embargo en las composiciones preparadas por la ruta química de los formiatos el parámetro de cristalización es más cercano al orden 1, lo cual indica una cristalización catalizada principalmente por la superficie (Tabla 2.1).

Como resultado del estudio de análisis térmico se proponen procesos de cristalización en la superficie, que dependen del tamaño de las partículas, y cuya energía de activación presenta máximos en las composiciones no estequiométricas (LASV). Estos valores decrecen con el contenido de óxido de silicio y en todos los casos son menores y en todas las muestras obtenidas por ruta química. De igual forma presentan mayor estabilidad térmica las composiciones no estequiométricas (LASV) y con la presencia de óxidos modificadores [18].



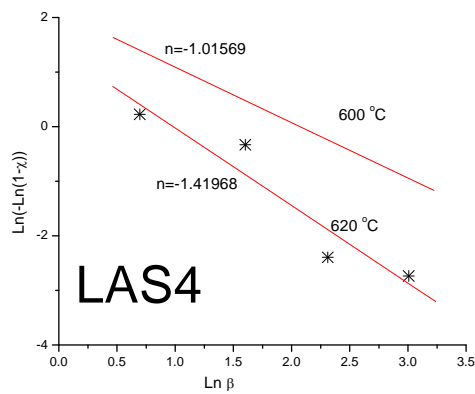
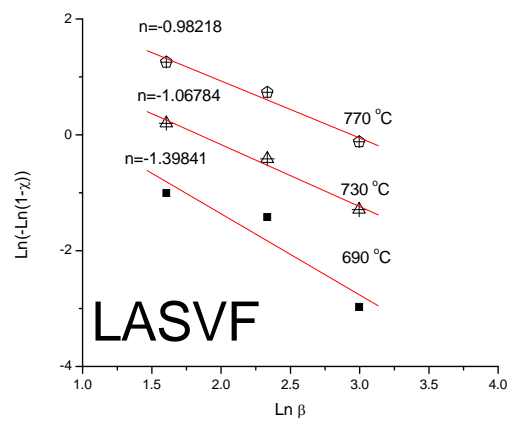
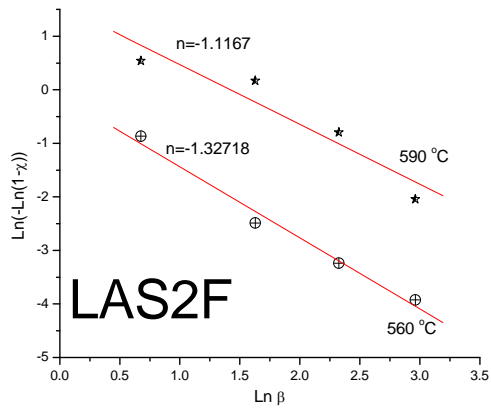
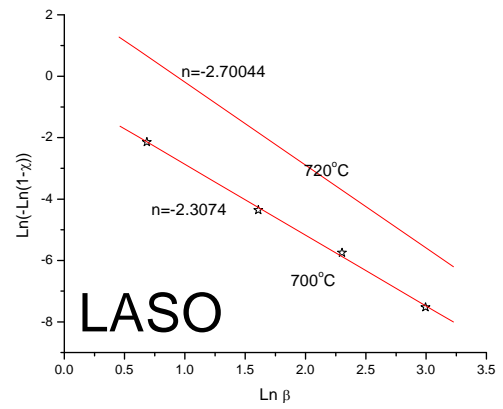
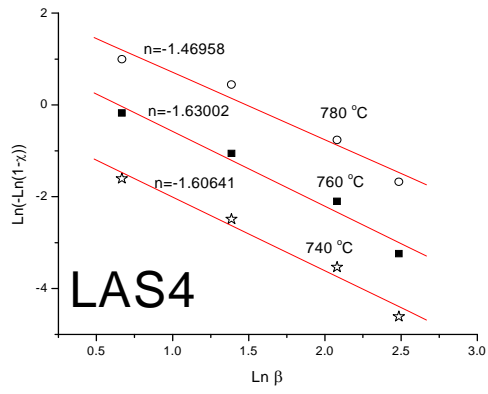


Figura 4-31. Determinación grafica del orden de cristalización de acuerdo a los parámetros de Avrami

4.3.3 Conclusiones parciales

Las curvas de fracción cristalizada, en el caso de los vidrios obtenidos por fusión, tienen la forma típica de S asociada a un proceso de desvitrificación. Las composiciones obtenidas por ruta química y evaluadas mediante análisis térmico, muestran una forma diferente asociada a otros procesos de transformación manteniendo un desplazamiento de los procesos de cristalización a temperaturas mayores a medida que aumenta la velocidad de calentamiento.

El proceso de transformación en las fases no estequiométricas es más lento que en las fases estequiométricas las cuales tienen una energía de cristalización más baja generando procesos de desvitrificación más tempranos.

Los vidrios obtenidos por ruta química cristalizan más fácilmente que aquellos obtenidos por fusión, debido probablemente a que los primeros poseen mayor área superficial y mayor reactividad.

Los vidrios obtenidos por fusión presentan valores de n (parámetro de Avrami) entre 1 y 2,7 indicando que ocurre un proceso combinado de cristalización en la superficie y en el volumen, predominando el primero. En las composiciones preparadas por la ruta química de los formiatos el parámetro de cristalización es más cercano al orden 1, lo cual indica una cristalización catalizada principalmente por la superficie, controlada principalmente por el tamaño de partícula.

Como resultado del estudio de análisis térmico se proponen procesos de cristalización en la superficie, que dependen del tamaño de las partículas, y cuya energía de activación presenta máximos en las composiciones no estequiométricas. Estos valores decrecen con el contenido de óxido de silicio y en todos los casos son menores en las muestras obtenidas por ruta química. De igual forma presentan mayor estabilidad térmica las composiciones no estequiométricas y con la presencia de óxidos modificadores.

4.4 PROCESOS DE SINTERIZACIÓN

Los procesos de sinterización se ven afectados por factores físicos tales como el tamaño de las partículas, la temperatura y tiempo de tratamiento, entre otras. A continuación se analizan los procesos de sinterización bajo tratamientos isotérmicos y no isotérmicos con partículas con distribuciones de tamaño conocidos.

4.4.1 Tamaño de partícula

La figura 4.32 presenta las gráficas de distribución de tamaño de las partículas medidos a través de la técnica DTP Master Sizer de los polvos de las muestras LAS2, LASV, LASZP y LAS4 obtenidos mediante el proceso de fusión y posterior molienda en molino Fritsch Pulverisette (figura 4.32a). En comparación con esta granulometría, en la figura 4.32b se muestran la distribución de tamaño de las partículas obtenidas para las mismas muestras luego de su molienda y posterior clasificación en un tamiz ASTM 625 que filtra partículas cuyo tamaño sea menor o igual a $20\mu\text{m}$. En la figura

4.32c se presenta la granulometría de las muestras obtenidas por ruta química sin moler para las composiciones LAS2F, LASVF y LAS4F.

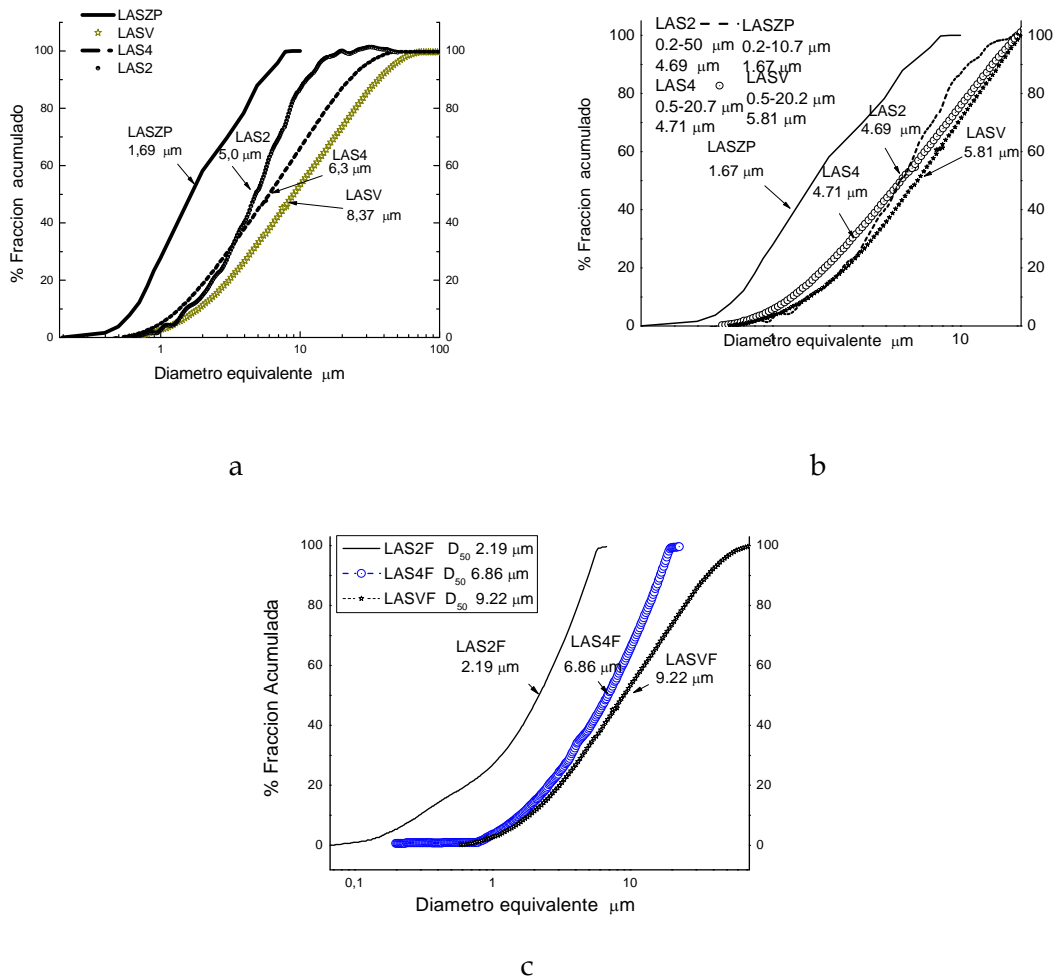


Figura 4-32. Distribución tamaño de partículas obtenidas por a) fusión y molienda, b) fusión con molienda y tamizado (22 μm) y c) ruta química

Para una misma composición, los valores de diámetro equivalente promedio siempre son más pequeños en las muestras obtenidas por la ruta química en comparación a las obtenidas por fusión y molienda. Debido a la notable diferencia de tamaños de las partículas según la ruta de obtención, y con el fin de obtener tamaños menores en las composiciones obtenidas por fusión, se utilizó un tamizado con una malla ASTM 625 (22 μm). Mediante este proceso se redujo el tamaño medio de partícula y el intervalo de distribución de tamaños según se especifica en la tabla 4.6. Comparando los resultados de los tamaños de las partículas obtenidas en cada uno de los procesos, se puede asegurar que mediante los procesos de síntesis química es posible obtener granulometrías más finas a partir de los geles secos y calcinados sin necesidad de realizar procesos posteriores de molienda y tamizado.

Tabla 4-6. Tamaños de partículas obtenidas por síntesis química y por molienda

Muestra	Intervalos en μm	Tamaño medio en μm	Tamaño medio luego de tamizar en μm
LAS2	0.2-50	$5.00 \pm 0,25$	$4.69 \pm 0,23$
LASV	0.5-100	$9.50 \pm 0,47$	$5.81 \pm 0,29$
LAS4	0.5-60	$6.30 \pm 0,31$	$4.69 \pm 0,23$
LAS2F	0.05-6.5	$2.19 \pm 0,11$	No tamizado
LASVF	0.6-66	$9.22 \pm 0,46$	No tamizado
LAS4F	0.2-25	$6.16 \pm 0,31$	No tamizado

Por microscopía electrónica de transmisión se determinaron los tamaños primarios de las partículas obtenidas en las composiciones a) LAS2F b) LASVF y c) LAS4F como se muestra en la Figura 4.33

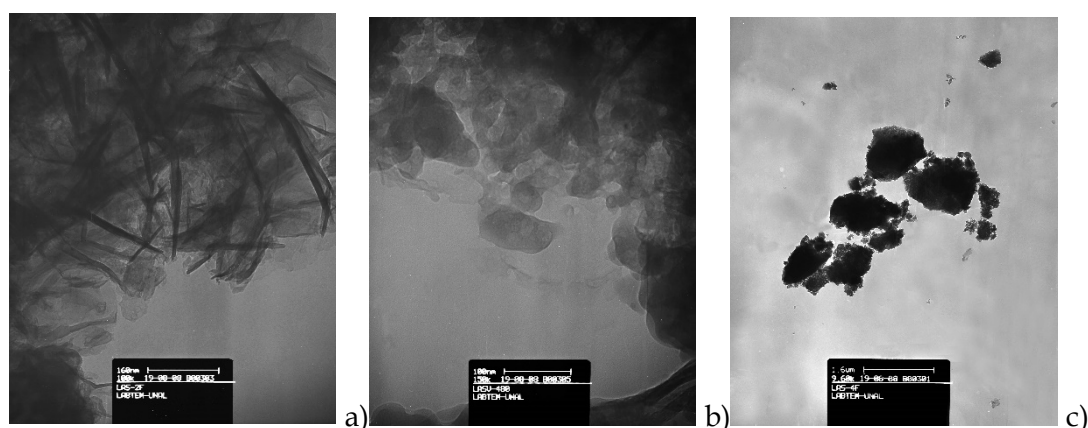


Figura 4-33. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de las muestras obtenidas por ruta química a) LAS2F b) LASVF y c) LAS4F.

Luego de realizar un análisis digital de las imágenes se determinó que los tamaños primarios de las partículas obtenidas por ruta química son mucho menores y la información obtenida en el DTP corresponde realmente a la aglomeración de partículas nanométricas que generan un tamaño secundario mayor tal como se muestra en la tabla 4.7 Las muestras obtenidas por ruta química generan tamaños de partícula menores, lo cual se asocia a una mayor área superficial y a una mayor reactividad que influye en los procesos de cristalización y sinterización.

Tabla 4-7. Promedios de los tamaños de partículas determinados por microscopía electrónica de transmisión en las partículas obtenidas por síntesis química.

Muestra	Secundario Media nm	Primario Media nm
LAS2F	$109 \pm 5,4$	$1.62 \pm 0,08$
LASVF	$94 \pm 4,7$	$1.15 \pm 0,06$
LAS4F	$64 \pm 3,2$	$1.10 \pm 0,05$

4.4.2 Sinterización isotérmica

La figura 4.34, muestra las gráficas de densificación para las muestras preparadas por ruta química a diferentes temperaturas y tiempo de tratamiento isotérmico. El estudio de sinterización isotérmica en los polvos obtenidos por ruta química, se realizó en compactos de partículas menores a $20\ \mu\text{m}$ y pre-calcinadas a 480°C donde se evaluó la contracción y la densidad relativa a tres composiciones LAS2F (figura 4.34a), LASVF (figura 4.34b) y LAS4F (figura 4.34c) a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

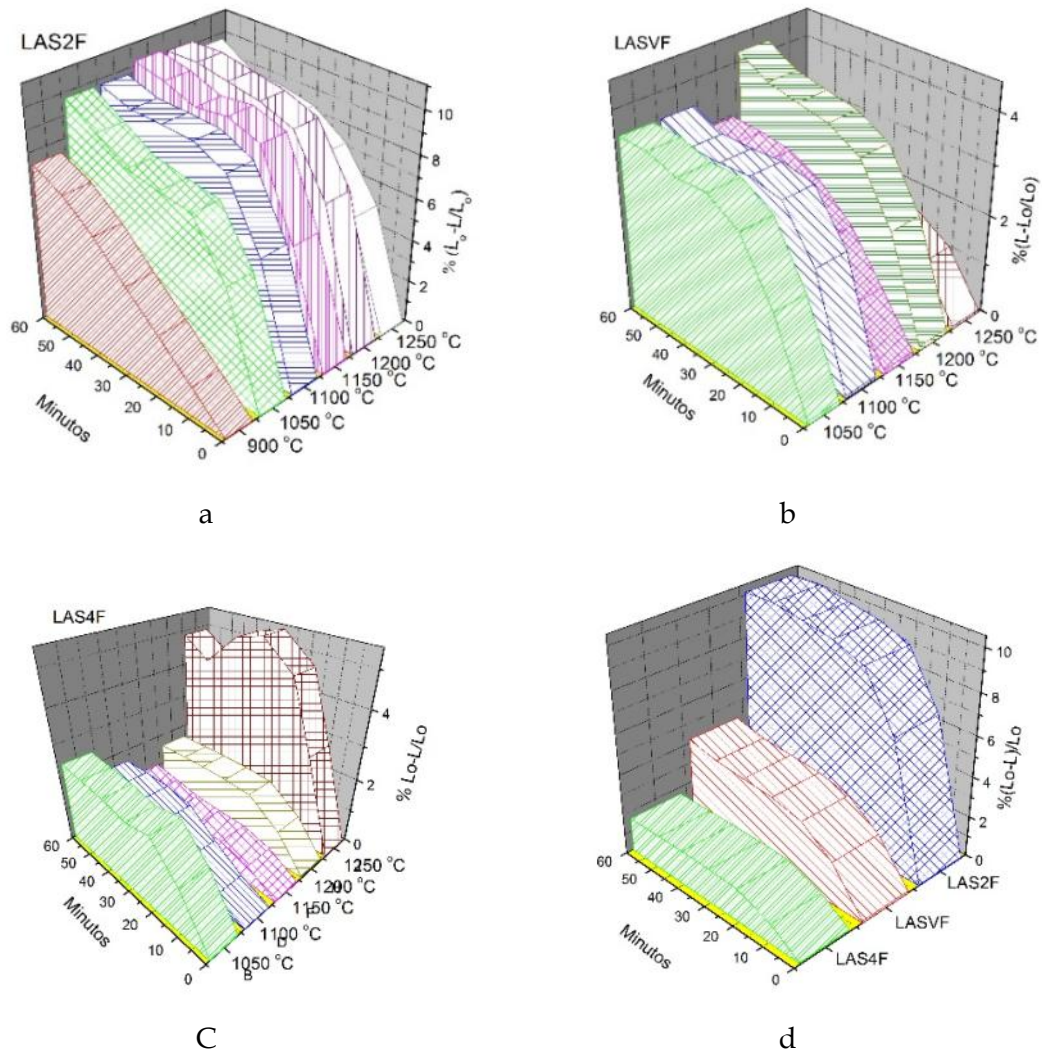


Figura 4-34. Comparación de la densificación para las muestras preparadas por ruta química a diferentes temperaturas y tiempo de tratamiento isotérmico. a) LAS2F b) LASVF, c) LAS4F y d) Comparación de la densificación para las tres muestras a 1200°C .

La densificación en función del tiempo es presentada para los procesos de sinterización con cristalización concurrente de los polvos vítreos compactados sin aglomerante y con tratamientos isotérmicos a temperaturas entre 900°C y 1100°C . Para la composición LAS2F se presentan densificaciones inferiores a 8% a temperaturas

inferiores a 900°C (etapa de Frenkel), esta etapa es superada en procesos de mayor densificación que se activan a temperaturas entre a 1050°C y 1200 °C (etapa de Mackenzi). Se observa que la contracción aumenta paulatinamente con el tiempo de sinterización hasta llegar a un valor máximo. A temperaturas de 1250°C los procesos de cristalización generan una reducción en la densificación del material, la cual se presenta hasta la temperatura de tratamiento isotérmico superior a los 1200°C que es donde se presentan las transformaciones de fase a nuevas estructuras de beta cuarzo.

Para la composición LASVF, a temperaturas de 1050°C se activan las mejores densificaciones. Entre 1100°C y 1150°C se observa una reducción de la densificación asociada posiblemente a transformaciones de eucryptita a soluciones sólidas del tipo beta cuarzo (figura 2.3). Para la composición LAS4F, a temperaturas de 1050°C se activan las mejores densificaciones. Entre 1100°C y 1200°C se observa una reducción de la densificación asociada posiblemente a transformaciones de fase a soluciones sólidas de cuarzo del tipo Keatita (figura 2.3), y finalmente se reactivan los procesos de sinterización con temperaturas superiores a los 1250°C donde se activa la formación de estructuras tipo Keatita mas fase liquida. La figura 4.34d muestra los resultados comparativos de densificación de las muestras sinterizadas a 1200°C. El análisis de dicha gráfica permite deducir que el orden decreciente de sinterización de las muestras es LAS2F > LASVF > LAS4F. En la composición LAS2F se lograron las mayores densidades relativas dentro de la etapa de sinterización de Mackenzi(> 80% de densidad relativa), mientras que en las composiciones LASVF y LAS4F solo se lograron contracciones dentro de la etapa de sinterización de Frenkel (<80% de la densidad relativa)[54, 188].

En la figura 4.35, se presentan las gráficas de la densificación para las composiciones obtenidas por fusión LAS2 (figura 4.35 a), LASZP (figura 4.35 b) y LAS4 (figura 4.35 c) a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Para la composición LAS2, se determinó que existe una continua densificación en tratamientos isotérmicos hasta los 1200°C, donde activan las mejores densificaciones. Se observa una reducción de la densificación asociada posiblemente a transformaciones de fase a soluciones sólidas del tipo beta cuarzo, y finalmente a 1250°C existen mayores densificaciones asociadas a fases liquidas. En la composición LASZP, se activan mejores densificaciones con el aumento de la temperatura entre 950°C y 1150°C. Para activar la densificación en la composición LAS4 se requieren temperaturas superiores a 1050°C y se incrementan paulatinamente hasta los 1250°C. Las composiciones LAS2 y LASZP presentan una mayor densificación (figura 4.35 a y b) en relación con la composición LAS4 (Figura 4.35 c) con una menor densidad relativa. Para todas las composiciones, en el rango de los 700°C a los 1250°C existe flujo viscoso, pero la cristalización concurrente puede reducir la densificación por la aparición de poros asociados a transformaciones a estructuras tetragonales de mayor densidad. En la figura 4.35 d se compara el cambio de la densidad relativa en función del tiempo para las composiciones LAS2, LASZP y LAS4 tratadas a 1150°C. En esta comparación se muestra que existe para un mismo tratamiento térmico una cinética de sinterización en el orden LASZP, LAS2 y LAS4 en una secuencia donde la densificación se favorece en composiciones no estequiométricas con presencia de óxidos modificadores de red y se reduce en las fases estequiométricas al aumentar el contenido de óxido de Silicio.

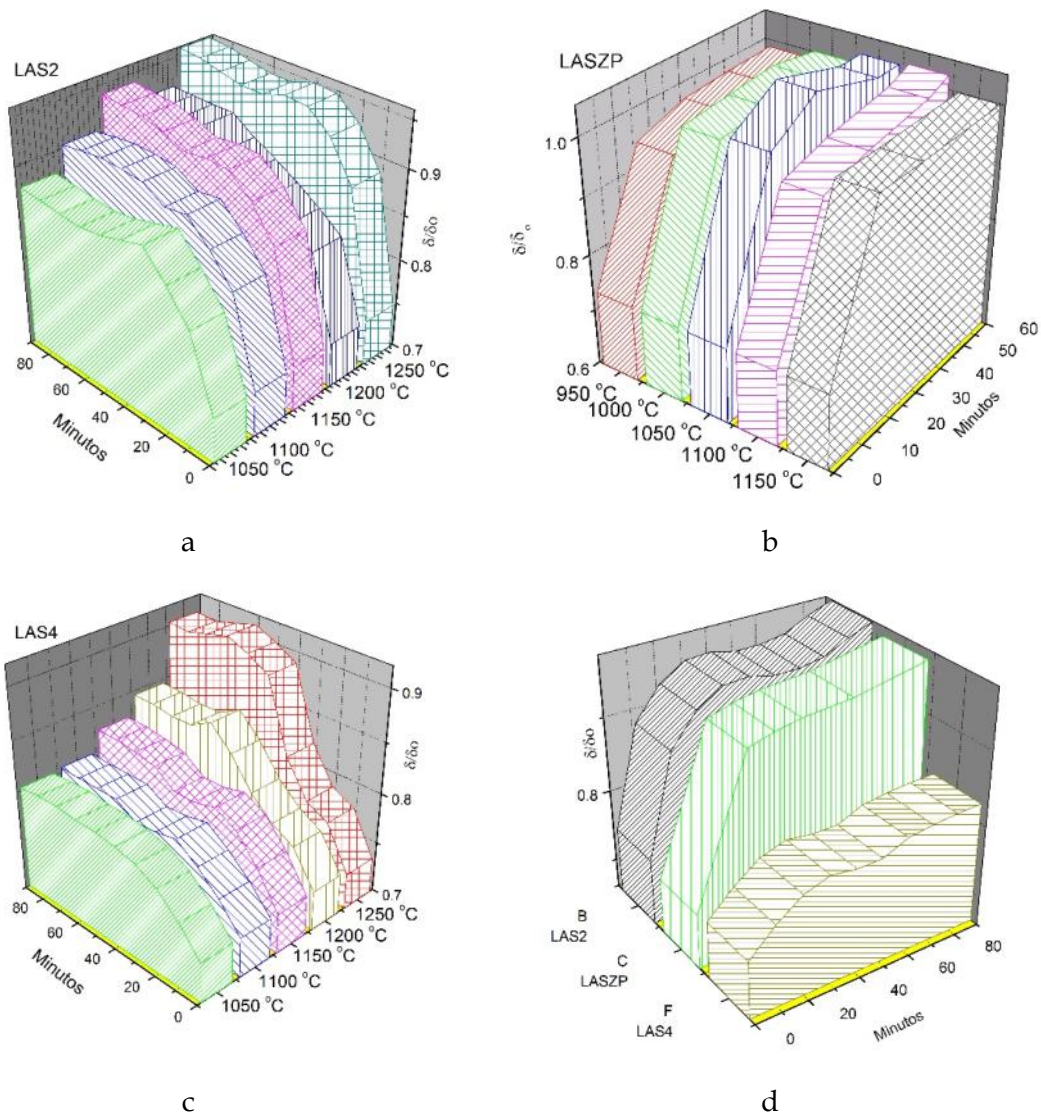
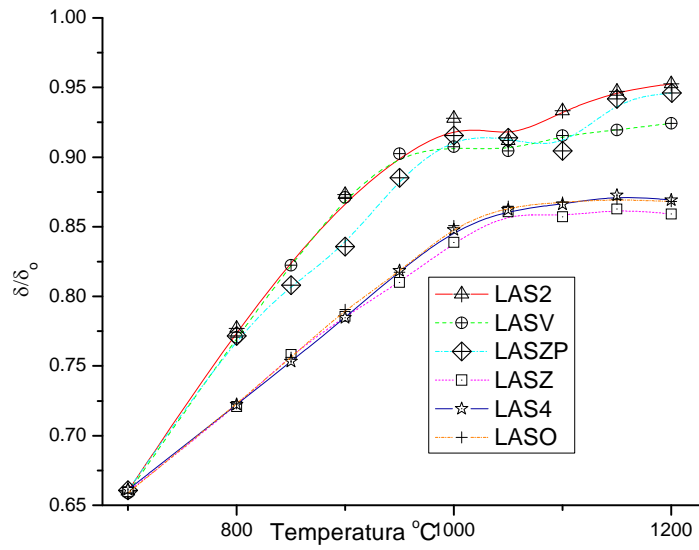
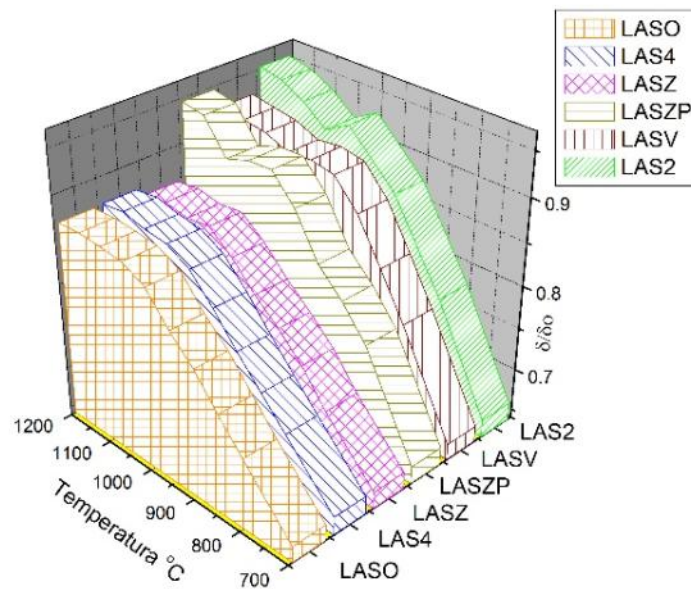


Figura 4-35. Comparación de la densificación para las muestras preparadas por fusión a diferentes temperaturas y tiempo de tratamiento isotérmico. a) LAS2 b) LASZP, c) LAS4F y d) Comparación de la densificación para las tres composiciones a 1250°C.

La figura 4.36 presenta las gráficas de sinterización de las muestras obtenidas por fusión. En dichas gráficas es posible observar el orden de sinterización isotérmica y la densidad máxima relativa alcanzada por las muestras en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento. Las muestras se comportan según esos parámetros en el siguiente orden decreciente LASZP > LAS2 > LASV > LASZ > LAS4 > LASO.



a



b

Figura 4-36. Variación del valor máximo de densificación en función de la temperatura obtenido para las muestras obtenidas por fusión a diferentes temperaturas de tratamiento isotérmico.

Para todos los casos la sinterización isotérmica es mayor para las composiciones preparadas por ruta química, y se explica de acuerdo con la mayor habilidad para sinterizar debido a la reducción del tamaño de las partículas, y en especial a la distribución de partículas nanométricas de estos polvos vítreos tras su preparación inicial.

4.4.3 Sinterización no isotérmica

Los resultados de densificación no isotérmica de los vidrios obtenidos por fusión y ruta química se ilustran en la figura 4.37. Para las composiciones obtenidas por fusión en la figura 4.37a se observa una fuerte contracción en el intervalo de temperaturas entre los 700°C y los 1050°C, pero las mayores contracciones con densidades relativas del 98% se lograron en las muestras LASZP y LAS2 con un tratamiento térmico hasta los 1050°C. Para las composiciones obtenidas por ruta química, en la figura 4.37b se observa una fuerte contracción en el intervalo de temperaturas entre los 700°C y los 1050°C, pero las mayores contracciones se lograron en las muestras LAS2F con tratamientos térmicos superiores a 1050°C. Al comparar las densificaciones obtenidas con muestras obtenidas por ruta química y fusión (figura 4.37c y 4.37d), se observa una mayor contracción en las muestras obtenidas por ruta química asociada a la distribución de partículas nanométricas que poseen estos polvos amorfos.

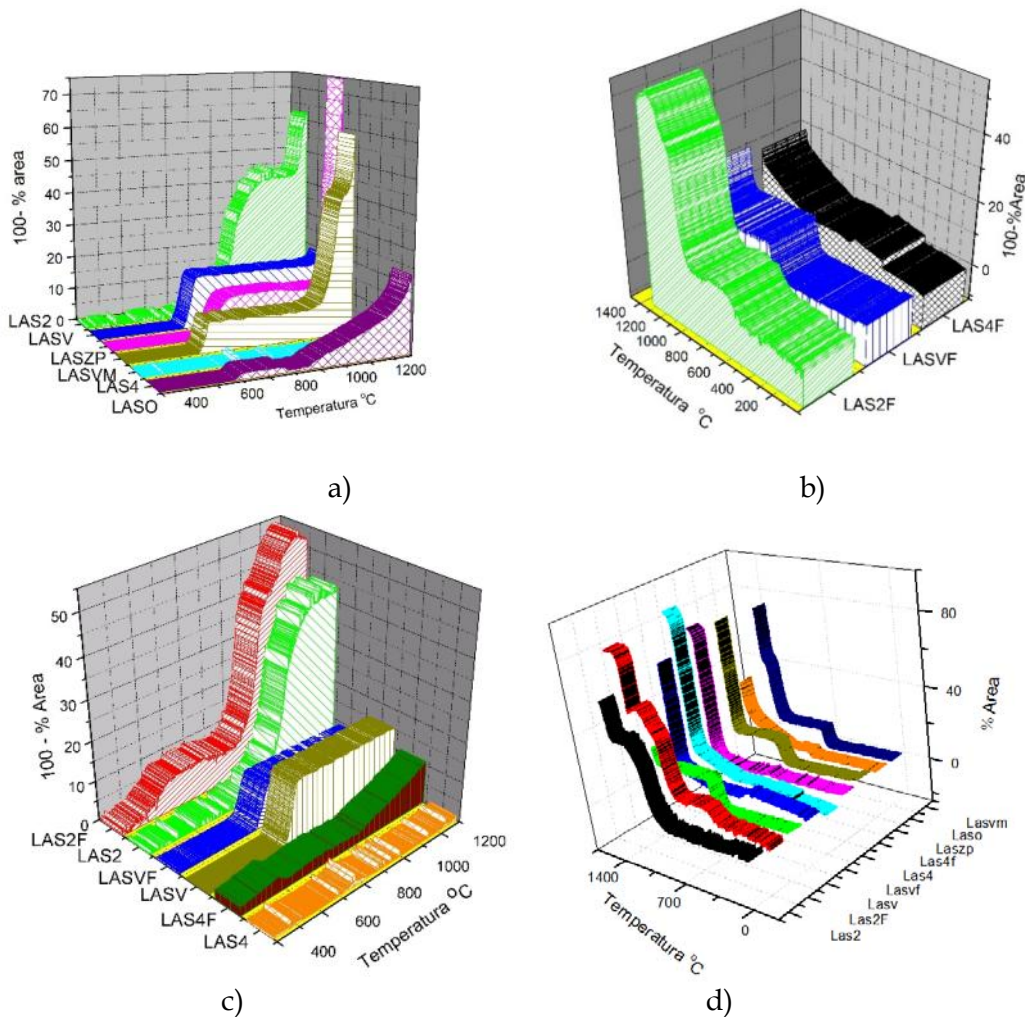


Figura 4-37. Densificación no isotérmica de los vidrios a) obtenidas por fusión b) obtenidos por ruta química. c) y d) comparación de la densificación en muestras obtenidas por ambas rutas.

La figura 4.38 contiene la gráfica de $\ln(d-d_0)/(1-d_0)$ versus $1000/K$. En dicha gráfica es posible comparar la variación de la densidad d con la temperatura y composición permitiendo clasificar un grupo conformado por las composiciones

LAS2, LASV y LASZP donde se dan las cinéticas de densificación mayores, y un segundo grupo de densificación más incipiente conformado por las composiciones LAS4 y LASO.

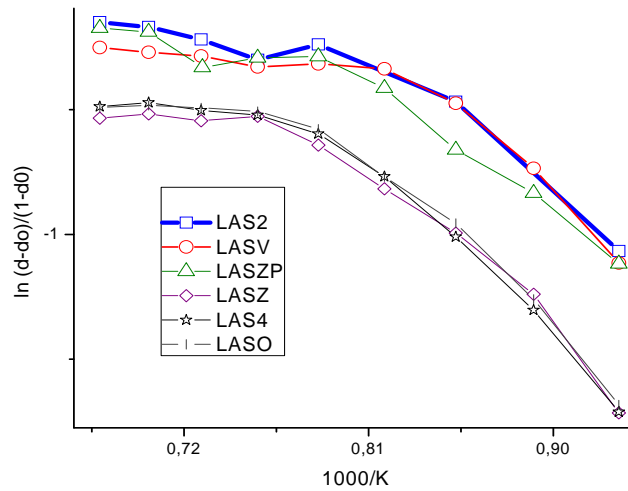


Figura 4-38. Gráfica de $\ln(d-d_0)/(1-d_0)$ versus $1000/K$ para las muestras obtenidas por fusión

Con el fin de estudiar el mecanismo de sinterización ya sea asistido por flujo viscoso o en estado sólido, para las diferentes composiciones de aluminosilicatos de litio estudiadas, se utilizó la dilatometría y la calorimetría diferencial de barrido. Se comparan las temperaturas de contracción dilatométricas TS con respecto a los picos de cristalización TP. Si TS es menor que TP podemos hablar de sinterización por flujo viscoso, pero si TP es menor que TS la sinterización se presenta en estado sólido. Debido a la competencia de los procesos de cristalización con los de sinterización en la Figura 4.39 se comparan simultáneamente los registros determinados a una velocidad de calentamiento de 5 k/min en las técnicas de calorimetría diferencial de barrido, dilatometría y microscopia de calefacción. En la composición LAS2 se detecta que la temperatura de contracción coincide con el inicio de la cristalización, y el inicio de la sinterización coincide con una transformación de fase. La composición LASV presenta procesos de sinterización que preceden a la cristalización. En la muestra LASVM la cristalización y la contracción se dan a la misma temperatura. La composición LASZP tiene procesos de sinterización a temperaturas más bajas que las de cristalización. En las composiciones LAS4 y LAS6 los procesos de cristalización anteceden a la leve sinterización registrada. En las composiciones obtenidas por ruta química, para la composición LAS2F se observa una fuerte contracción asociada a una transformación de fase. En LASVF se observan procesos de contracción a temperaturas anteriores a la cristalización. En la composición LAS4F se observa una leve contracción a temperaturas superiores a las de los procesos de cristalización.

Según la información obtenida, en las composiciones LAS2 y LAS2F es posible sinterizar mediante procesos asistidos por fase líquida. Las composiciones LASV, LASZP y LASVF presentan procesos de contracción a temperaturas anteriores a la cristalización, y la menor posibilidad de sinterización la presentan las composiciones LAS4, LAS4F y LASO en las cuales se detecta una mínima contracción a temperaturas superiores a las de cristalización.

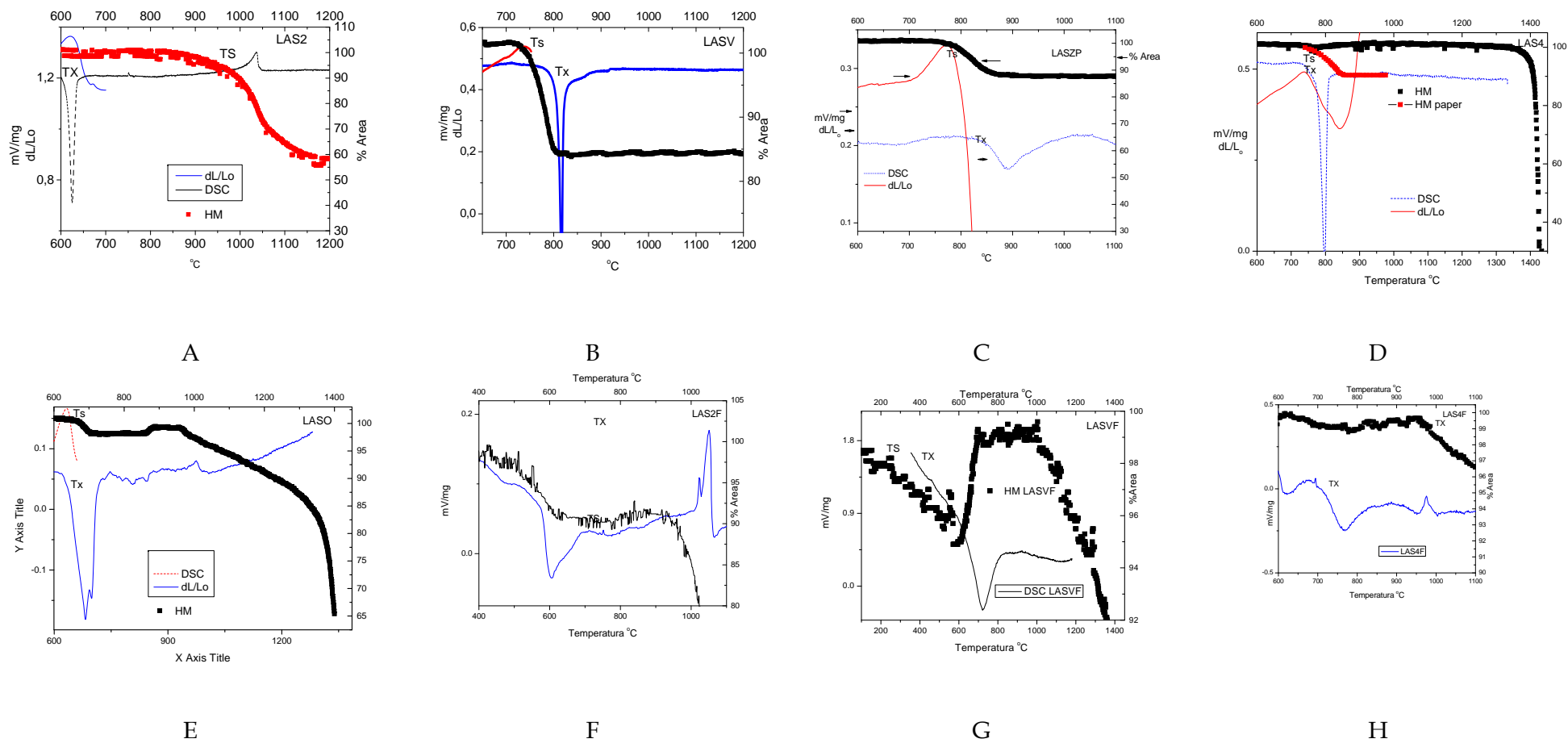


Figura 4-39. Comparación de las temperaturas de sinterización TS y cristalización TC. a) LAS2 , b) LASV, c) LASZP, d) LAS4 e) LASO, f) LAS2F, g) LASVF h) LAS4F.

La figura 4.40 clasifica las muestras estudiadas según el mecanismo de sinterización que les corresponde según la diferencia entre T_s y T_p . Las muestras en las que la diferencia es mayor que cero, se clasifican con un posible mecanismo de sinterización por flujo viscoso, mientras que las que tienen valores negativos presentan procesos de sinterización en estado sólido. Aquí hay que relacionar la mayor o menor sinterización con la cristalización. En general cuando comienza la cristalización el proceso de sinterización se detiene.

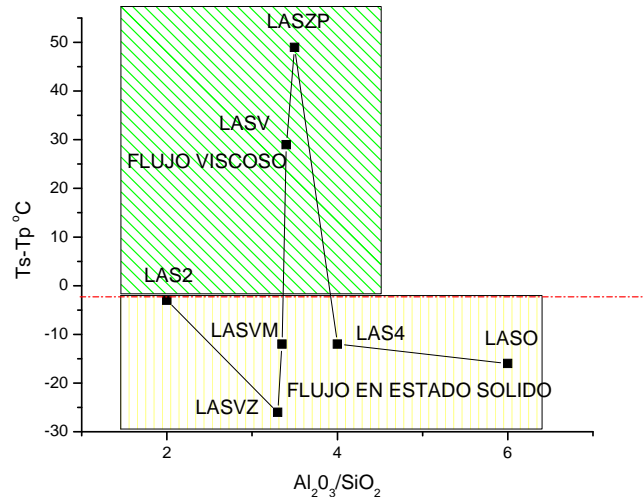


Figura 4-40. Comparación de las temperaturas de contracción dilatométrica T_s con respecto a los picos máximos de cristalización T_p para las composiciones obtenidas por fusión.

4.4.4 Conclusiones parciales

Los vidrios obtenidos por fusión, luego de un proceso de molienda y tamizado, presentan tamaño medio de partícula entre 5 y 9,5 μm . Los materiales obtenidos por ruta química, presentan tamaños menores oscilando entre 2 y 9 μm sin ningún proceso de molienda, teniendo en cuenta que este es el tamaño de los agregados. Las partículas individuales son de orden nanométrico.

Para los procesos de sinterización isotérmica con partículas obtenidas por ruta química, el orden decreciente de sinterización de las muestras es $\text{LAS2F} > \text{LASVF} > \text{LAS4F}$. En la composición LAS2F se logran las mayores densidades relativas dentro de la etapa de sinterización de Mackenzi (> 80% de densidad relativa), mientras que en las composiciones LASVF y LAS4F solo se lograron contracciones dentro de la etapa de sinterización de Frenkel (<80% de la densidad relativa).

Para los procesos de sinterización isotérmica con partículas vítreas obtenidas por fusión, para todas las composiciones, en el rango de 700°C a 1250°C existe flujo viscoso, pero la cristalización concurrente puede reducir la densificación por la aparición de poros asociados a transformaciones a estructuras tetragonales de mayor densidad. Para un mismo tratamiento térmico, se presenta una cinética de sinterización en el orden $\text{LASZP} > \text{LAS2} > \text{LASV} > \text{LASZ} > \text{LAS4} > \text{LASO}$ lo cual muestra una secuencia donde la densificación se favorece en composiciones no estequiométricas con presencia de óxidos modificadores de red y se reduce en las fases estequiométricas al aumentar el contenido de óxido de Silicio.

Para todos los casos la sinterización isotérmica y no isotérmica es mayor para las composiciones preparadas por ruta química, y se explica de acuerdo con la mayor habilidad para sinterizar debido a la reducción del tamaño de las partículas, y en especial a la distribución de partículas nanométricas de estos polvos vítreos tras su preparación inicial.

Al comparar las diferencias de temperatura para la cristalización y el punto de ablandamiento se determinó que en las composiciones LAS2 y LAS2F es posible sinterizar mediante procesos asistidos por fase líquida. Las composiciones LASV, LASZP y LASVF presentan procesos de contracción a temperaturas anteriores a la cristalización, y la menor posibilidad de sinterización la presentan las composiciones LAS4, LAS4F y LASO en las cuales se detecta una mínima contracción y a temperaturas superiores a las de cristalización.

4.5 SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS DE SINTERIZACIÓN

Durante el proceso de sinterización, las muestras cristalizan según lo mostrado con la fracción cristalizada, afectando significativamente la densidad, que depende de la relación entre el volumen del cristal y el vidrio para cada temperatura. Las simulaciones del modelo de cluster [237, 238] se realizaron con los valores medidos a nivel experimental que se reportan en la Tabla 4.8, y se probaron tanto para tratamientos isotérmicos y no isotérmicos [54, 159, 237, 239]. La ecuación del modelo se ajustó usando constantes de $K_s = 2$, $N_s = 6.0 \times 10^{12}$ (sitios / m^2), $\gamma = 0.334$ (N/m) y $\rho_0/\rho_g = 0.64$.

Tabla 4-8. Parámetros experimentales utilizados para la simulación

Muestra	Composición estequiométrica	Densidad g/cm^3	Tg $^{\circ}C$	Ts $^{\circ}C$	Log (U (T) m/s)	Log η (T) Pa.s
LAS2	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	2.366 ± 0.001	554	615	$Y = -19057x + 10.64$	$-3.35 + (5162/(T-512))$
LASV	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3.4SiO_2$	2.394 ± 0.001	698	737	$Y = -9474.7x - 4.3684$	$-4.07 + (7062/(T-484))$
LASZP	$(ZnO \cdot P_2O_5)_x$ $(Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3.4SiO_2)_1$	2.414 ± 0.001	701	773	$y = -12295x - 1.6892$	$-2.29 + (3827/(T-678))$
LAS4	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	2.372 ± 0.001	620	684	$Y = -8980.2x - 1.7282$	$-3.05 + (5431/(T-621))$
LASO	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2.431 ± 0.001	605	633	$y = -9420.4x - 0.7787$	$-5.31 + (8631/(T-502))$

Los cálculos se realizaron para el intervalo de temperatura de 700°C-1250°C y se comparan principalmente con muestras sinterizadas hasta los 1050°C. Los cristales reales tienen una amplia distribución de tamaño que depende del tamaño de las partículas de vidrio. Estos cristales que nuclean tienden a tener un crecimiento catalizado por la superficie de las partículas más grandes, como lo muestra en la figura 4.41 a y b.

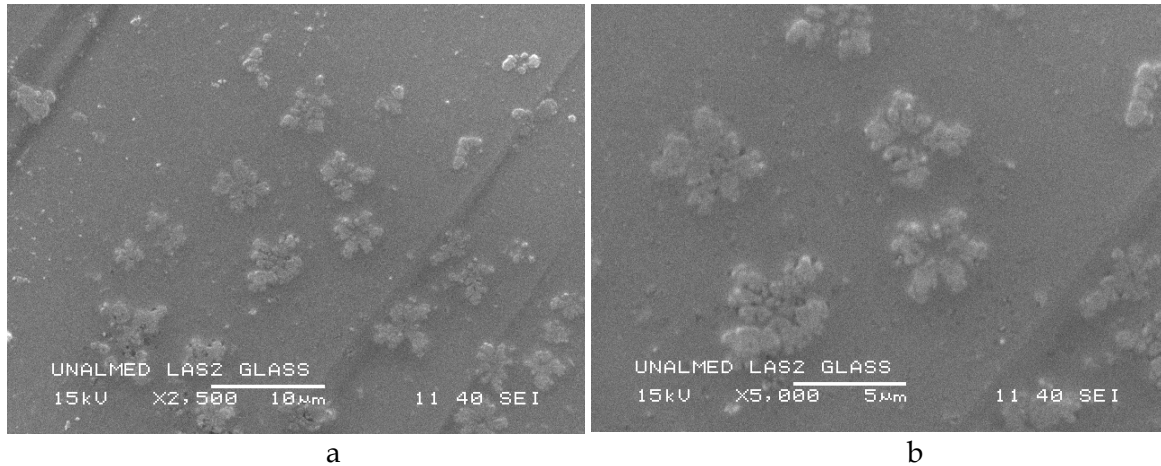


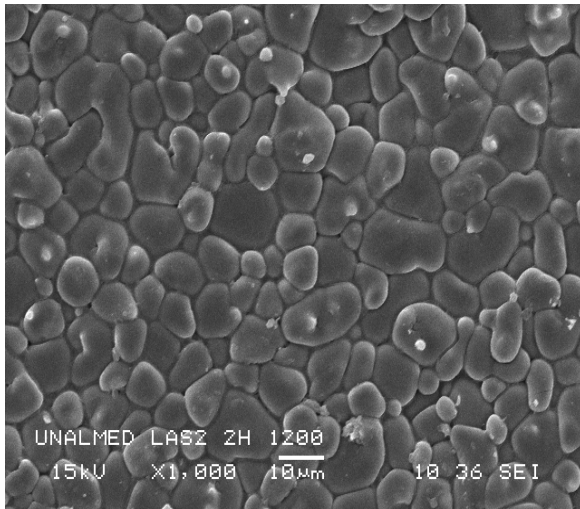
Figura 4-41. Crecimiento irregular en la cristalización catalizada en la superficie de grandes partículas

Las partículas más finas cristalizan al inicio de la sinterización inhibiendo el crecimiento de los cristales. La figura 4.42 ilustra la distribución y control microestructural de sinterización en procesos isotérmicos, de las muestras LAS2 (figura 4.42 a,b y c) y LASZP (figura 4.42 d, e y f).

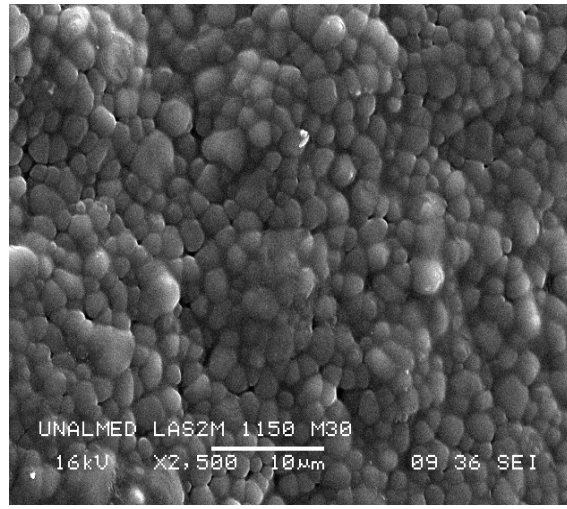
4.5.1 Simulación de la sinterización isotérmica

La figura 4.43 muestra las simulaciones resultantes de aplicar el modelo isotérmico de Cluster para la sinterización concurrente con la cristalización. Se generaron las curvas de sinterización isotérmicas para diferentes temperaturas y una vez verificado el ajuste de las simulaciones se encontró que para una misma temperatura (800°C), se demuestra la secuencia de proceso de densificación encontrados a nivel experimental (LASZP>LASV>LAS4>LAS2>LASO).

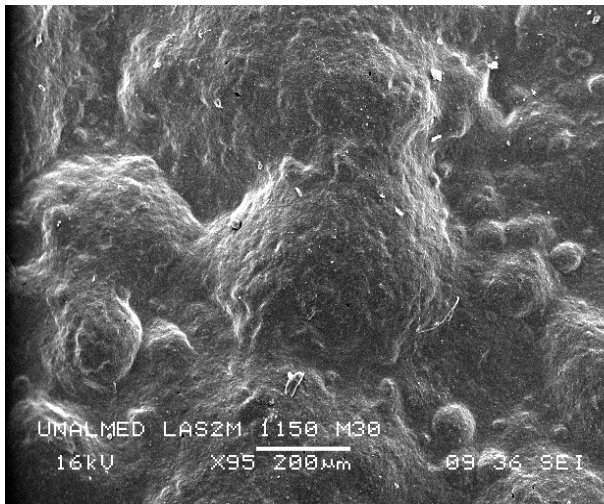
Para estos mismos sistemas, al hacer un tratamiento isotérmico a 1050°C, la secuencia de sinterización cambia a (LASZP> LAS2>LASV>LAS4>LASO). Este fenómeno está asociado a transformaciones cristalinas y la posible aparición de fase líquidas que activan a temperaturas intermedias los procesos de flujo viscoso.



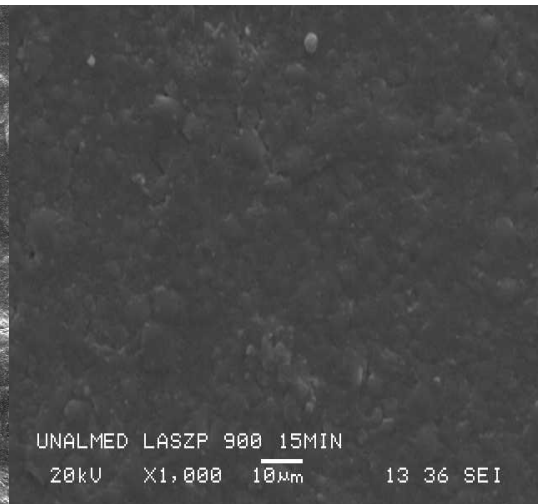
a



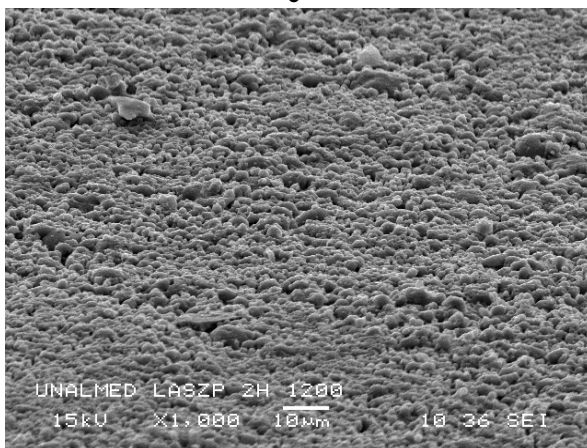
b



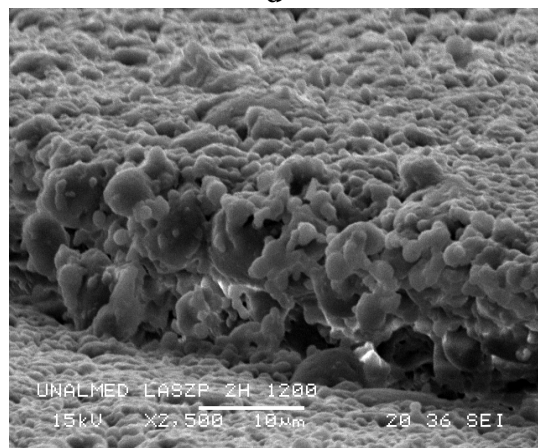
c



d

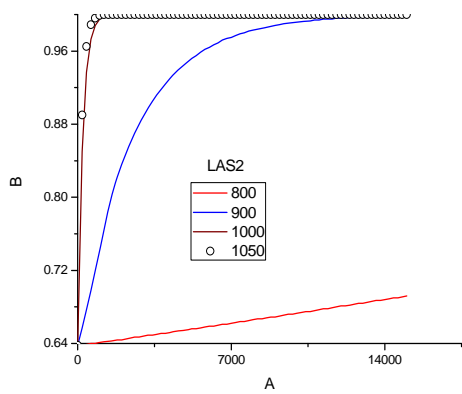


e

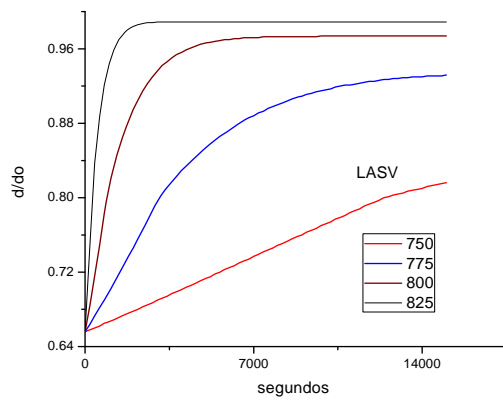


f

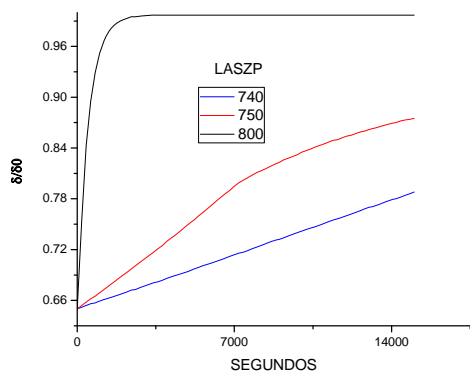
Figura 4-42. Control microestructural de sinterización con reducción de partículas en procesos isotérmicos de sistemas LAS2 (a,b, y c) y LASZP (d, e y f)



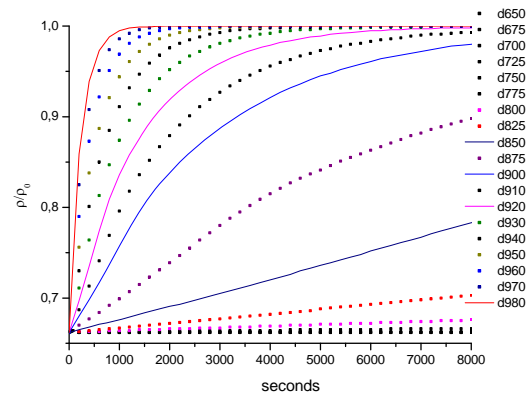
a)



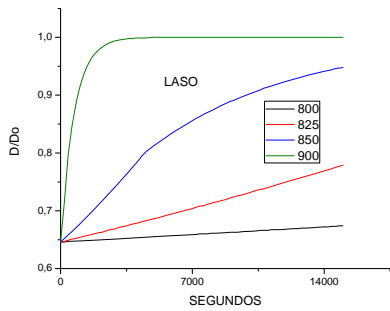
b)



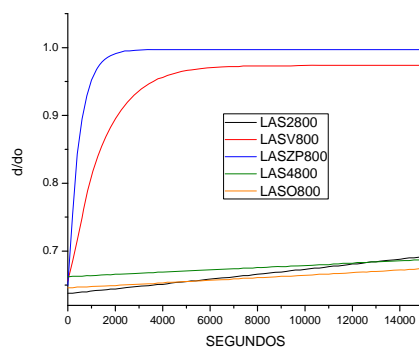
c)



d)



e)

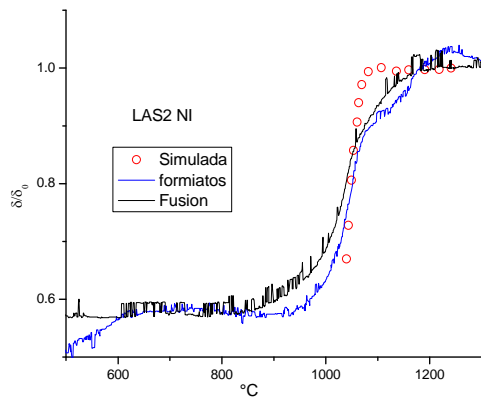


f)

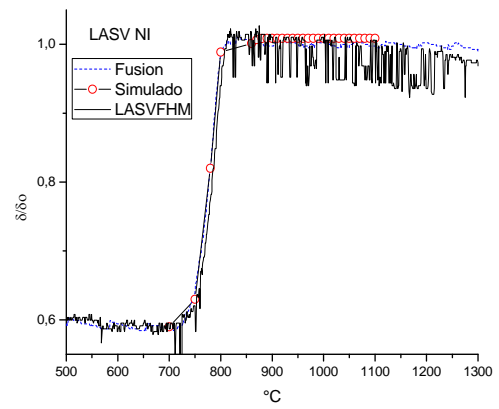
Figura 4-43. Simulaciones isotérmicas con el modelo de cluster para las composiciones a) LAS2, b) LASV, c) LASZP, d) LAS4, e) LASO y f) comparación de todas las composiciones a 800 °C.

4.5.2 Simulación no isotérmica

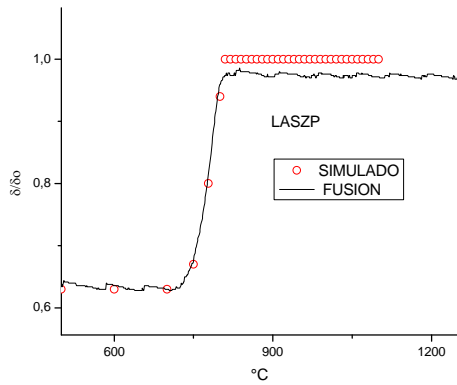
La figura 4.44 presenta las simulaciones del modelo no isotérmico de Cluster en las composiciones a) LAS2, b) LASV, c) LASZP, d) LAS4, e) LASO y f) comparación entre ellas. Estas simulaciones se presentan con superposición de los datos experimentales de microscopia de calentamiento (HM) en sistemas que fueron sinterizados a una velocidad de calentamiento constante (5°C/min). A pesar de la complejidad del modelo no isotérmico, este permite predecir los procesos de densificación dando una secuencia del tipo (LASZP>LASV>LAS4>LAS2>LASO) a temperaturas inferiores a 1050 °C. A partir de esta temperatura se activan significativamente los mecanismos de flujo viscoso llegando a mayores densificaciones en la etapa final de sinterización con procesos del tipo MS y con un cambio a secuencias del tipo (LASZP>LAS2>LASV>LAS4> LASO). A pesar de que existe una buena concordancia entre la simulación y lo experimental, en el algoritmo utilizado no se consideró la conducción térmica de las partículas vítreas, y para un mejor ajuste debería ser incorporado como se reporta en estudios recientes en la modificación del modelo cluster en procesos no isotérmicos [238].



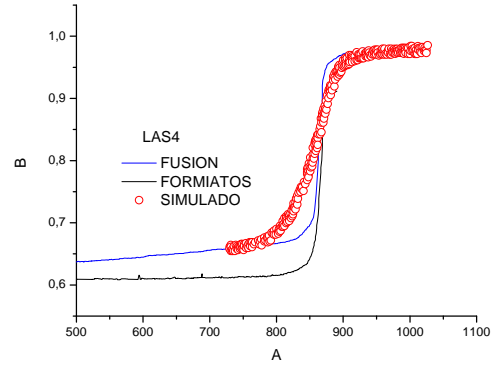
a)



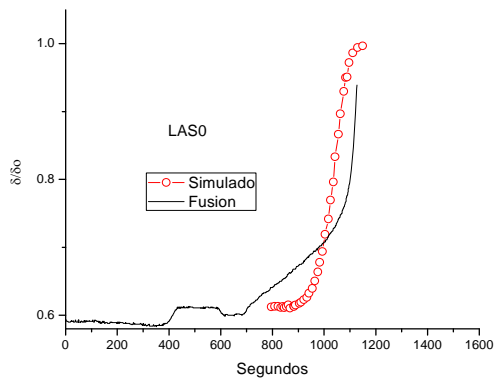
b)



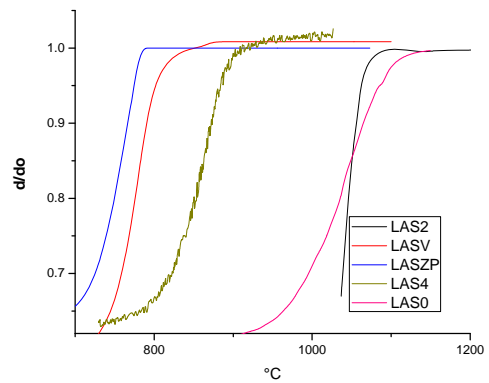
c)



d)



e)



f)

Figura 4-44. Simulaciones no isotérmicas con el modelo de cluster para las composiciones a) LAS2, b) LASV, c) LASZP, d) LAS4, e) LAS0 y f) comparación de todas las composiciones.

4.5.3 Conclusiones parciales

Utilizando el modelo isotérmico de Cluster para la sinterización concurrente con la cristalización, en las curvas de sinterización isotérmicas para diferentes temperaturas y una vez verificado el ajuste de las simulaciones se encontró que la secuencia de sinterización cambia de acuerdo a la temperatura de tratamiento térmico. Para temperaturas menores que 800°C, la curva de simulación se ajusta a la curva experimental. Para temperaturas mayores a 800°C la secuencia de sinterización es diferente y está asociada a transformaciones cristalinas y la posible aparición de fase líquida que activa a temperaturas intermedias los procesos de flujo viscoso.

A pesar de la complejidad del modelo de sinterización no isotérmico, este permite predecir los procesos de densificación dando una secuencia del tipo LASZP>LASV>LAS4>LAS2>LASO a temperaturas inferiores a 1050 °C. A partir de esta temperatura se activan significativamente los mecanismos de flujo viscoso llegando a mayores densificaciones en la etapa final de sinterización con procesos del tipo MS y con un cambio a secuencias del tipo LASZP> LAS2>LASV>LAS4> LASO.

4.6 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

La familia de materiales vítreos y vitrocerámicos de composición LAS poseen un conjunto de propiedades de interés tecnológico dentro de las cuales se destacan sus coeficientes de dilatación y la resistencia al choque térmico. Con el fin de explorar el comportamiento de los materiales vítreos y sinterizados en el presente trabajo, se presentan los resultados de los ensayos realizados en cuanto a las propiedades dilatométricas y mecánicas.

4.6.1 Propiedades Dilatométricas

La figura 4.45a presenta la dilatación en función de la temperatura para los vidrios de silicato de litio y aluminio (LAS) obtenidos por fusión. En los vidrios se presenta una inflexión dilatométrica inicial correspondiente a la transición vítrea T_g y una posterior temperatura donde se presenta una súbita reducción de la longitud referente al ablandamiento dilatométrico T_s . En un intervalo de la región lineal de la dilatometría (200 - 500 °C), la pendiente de la curva permite determinar expansión lineal α del vidrio, es decir, la expansión relativa por unidad de temperatura expresada por la ecuación 2.1.

El aumento de la pendiente indica que la expansión térmica del líquido es mayor que la del vidrio. Dependiendo de la composición de las muestras, el coeficiente de expansión lineal α de los vidrios puede aumentar o disminuir por la movilidad y abundancia de las unidades estructurales que conforman la red.

La figura 4.45b muestra la dilatometría de polvos sinterizados a 1050 °C de las mismas composiciones. En todas las composiciones se presenta expansión térmica negativa en el intervalo de dilatometría entre 200°C y 500°C. En estas muestras existe una tendencia a menores valores de expansión térmica al aumentar el contenido de óxido de silicio. Este comportamiento es útil como compensador de expansión térmica en materiales compuestos.

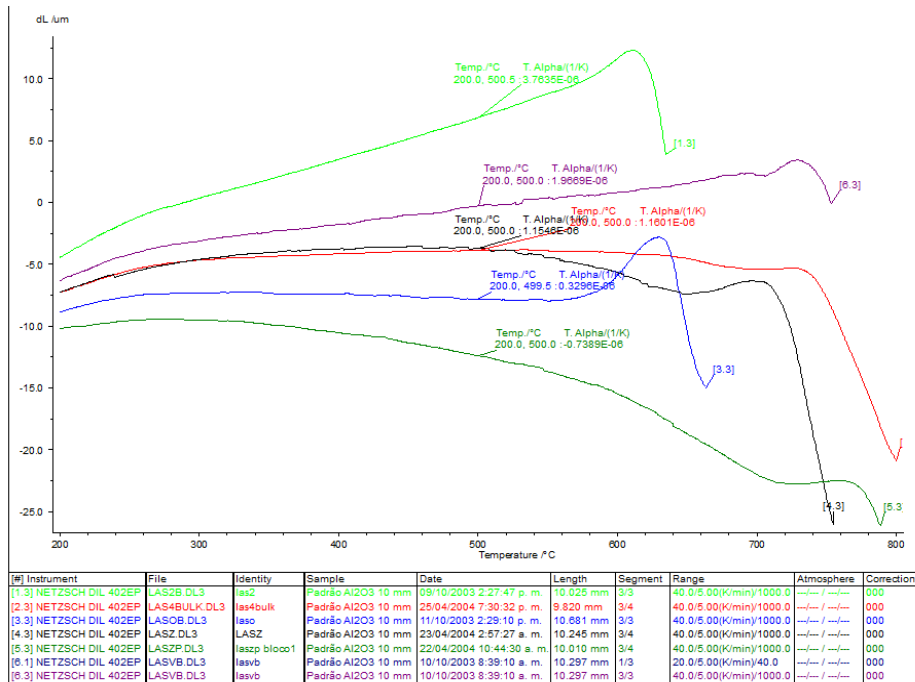


Figura 4.45 a) dilatación de los vidrios

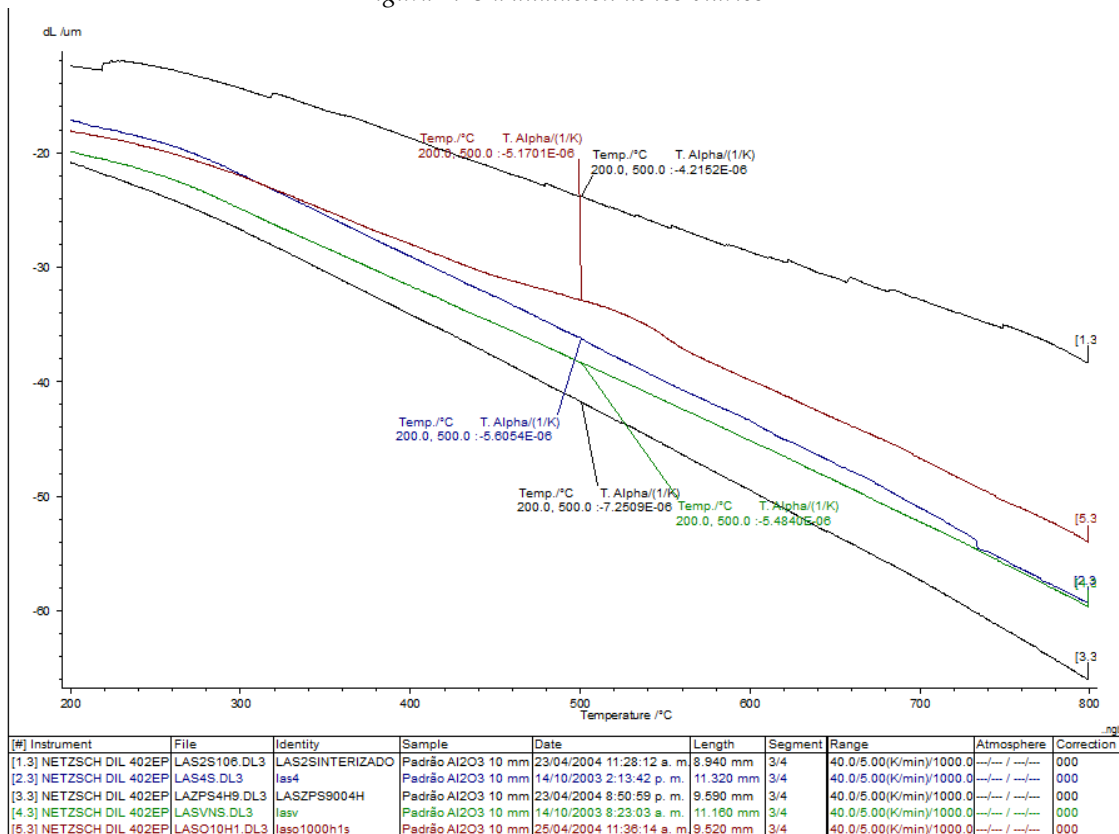


Figura 4.45b. Dilatación de los materiales sinterizados a 1050 °C durante una hora

Figura 4-45 . Dilatación térmica a) vidrios obtenidos por fusión y b) materiales sinterizados a 1050 °C en partículas vítreas de la misma composición.

En la tabla 4.9 se muestran los valores de alfa obtenidos para los vidrios y los sinterizados. Estos valores fueron determinados con el software Proteus-Netzsch en el intervalo lineal entre los (200 °C-500 °C) grados centígrados. La tendencia y variación de este coeficiente se presentan en la figura 4.46 donde se muestra que α está relacionada con el contenido de óxido de silicio. En los vidrios, los valores del coeficiente de expansión térmica α disminuyen a medida que aumentan las unidades estructurales de silicato, en las muestras puras (composiciones LAS2, LAS4 y LASO). En las muestras no estequiométricas (LASV, LAZ y LAZP), los valores de α se reducen al aumentar el contenido de óxidos modificadores de red como lo son el óxido de Zinc y el óxido de fosforo.

Así mismo, en los materiales sinterizados existe una tendencia a reducir el coeficiente de dilatación térmica a valores negativos al aumentar el contenido de óxido de silicio. Este efecto es más marcado con la composición LAS4 la cual cristaliza preferencialmente como β espodumena, en la cual se encontró el mayor valor de dilatación térmica negativa[240]

Tabla 4-9. Coeficiente de dilatación lineal α (200 °C-500 °C) para los vidrios y materiales sinterizados

<i>Muestra</i>	<i>Coeficiente de expansión térmica (α) del Vidrio (200°C-500 °C)</i>	<i>Coeficiente de expansión térmica (α) del material sinterizado α (200 °C-500 °C)</i>
LAS2	3.7635 E-6	-4.2152 E-6
LASV	1.9669 E-6	-5.4840 E-6
LAS4	1.1601 E-6	-5.6054 E-6
LASO	0.3296 E-6	-5.1701 E-6
LAZ	1.1546 E-6	-9.3716 E-6
LASZP	0.7389 E-6	-7.2509 E-6

La figura 4.46 contiene la gráfica que relaciona la dilatación térmica con la composición. Al aumentar la concentración molar de SiO₂ en las muestras de aluminio silicato de litio obtenidas por fusión, y sin considerar las fases con óxidos de zinc y fosforo, el sistema LAS de composiciones puras, se puede ajustar a una línea recta con la tendencia en el coeficiente de expansión del tipo $\alpha = -2.80466E-7 A + 2.47552E-5$, donde α es el coeficiente de dilatación y A es el porcentaje molar de Oxido de silicio. En los materiales sinterizados, la expansión térmica depende de las fases cristalinas formadas y de la fase vítrea residual [241]. Nuevamente existe una tendencia a reducir el coeficiente de expansión al aumentar el contenido de óxido de silicio, aunque los valores más bajos se encuentran en la composición LAS4, lo cual concuerda con lo expuesto por Strnad [22].

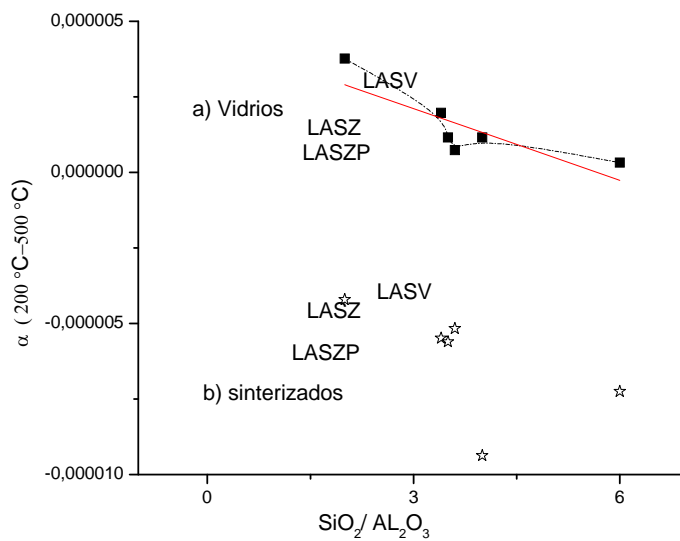


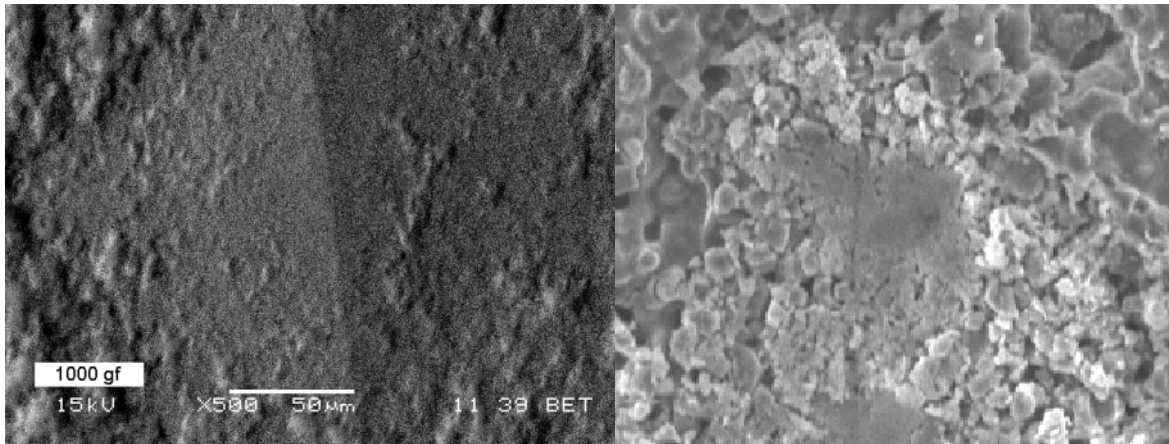
Figura 4-46. Valores del coeficiente de dilatación alfa en relación a la concentración molar de SiO₂ en las muestras LAS obtenidas por fusión. a) vidrio puro y b) sinterizados a 1050 °C.

4.6.2 Propiedades Mecánicas

La Dureza en el vidrio y la cerámica depende del tamaño de grano, estructura cristalina, y defectos de procesamiento, entre otros. La microdureza mide la resistencia plástica de una superficie en contacto con la carga, es decir, su resistencia a la deformación permanente. La dureza se mide comúnmente mediante el comprobador de microdureza Vickers utilizando un indentador de forma piramidal. Sin embargo, para muestras delgadas, se utiliza un indentador tipo Knoop.

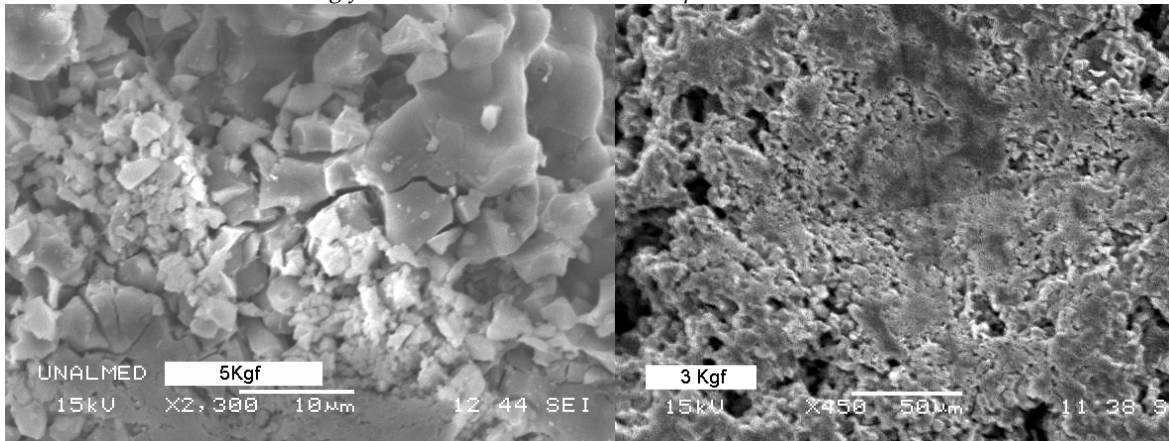
En la figura 4.47 se presentan las fotomicrografías obtenidas con SEM de superficies indentadas de muestras correspondientes a LAS2 y LAS4. En estos casos la carga aplicada se encuentra entre 1 y 5 kilogramos fuerza. A menores cargas el indentador no deja huella en la superficie del material.

Como se observa en la figura 4.47 , a menores cargas, las indentaciones quedan marcadas sobre la superficie del material. No se aprecian grietas, solo las huellas de indentación. A mayores cargas, se aprecian fracturas tanto a través como entre los granos. Sin embargo, no se observa propagación intensa de dichas fracturas en la superficie de las muestras. Las fracturas son más comunes en los granos de vidrio y menos frecuentes en las partículas de cristales. Probablemente, las partículas de cristales, de menos tamaño que las de vidrio y con sus respectivas propiedades estructurales, sirven de refuerzo e impiden la propagación de las grietas a lo largo de la superficie de las muestras.



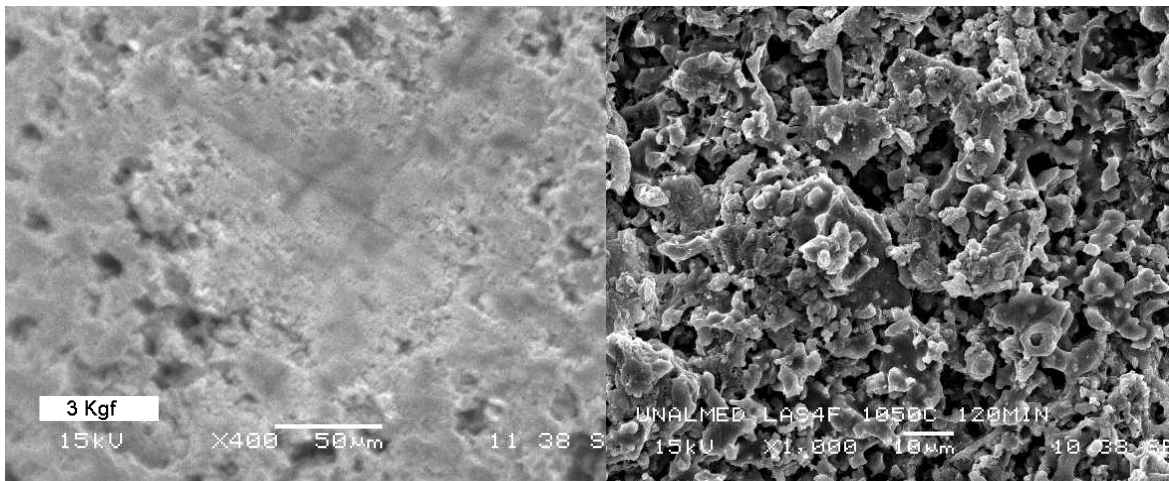
A. LAS2 indentada a 1000 kg-f

B. Ampliación Anterior



C. LAS2 indentada a 5 kg-f

D. LAS2 indentada a 3 kg-f



E. LAS4 indentada a 3 kg-f

F. Ampliación del anterior

Figura 4-47. Micrografías de las zonas de indentación de las muestras indentadas con diferentes fuerzas

En las fotomicrografías se aprecia también que las muestras son porosas. La fuerza transmitida a través del indentador puede servir para favorecer el movimiento de las partículas, aprovechando la porosidad, a lo largo de la superficie y de esa manera mostrar un cierto comportamiento plástico, que se manifiesta por la forma de la huella dejada por el indentador, aumentando de esta manera su resistencia mecánica.

En la tabla 4.10 .y en la figura 4.48 se muestra los valores de tenacidad a la fractura calculados a partir de las dimensiones de las grietas detectadas en la superficie de las muestras. Como se aprecia en las muestras puras, (LAS2, LAS4 y LASO), mientras mayor el contenido de silicio, menor es la tenacidad a la fractura. Esto se puede explicar por la rigidez impuesta por los tetraedros de silicio en cualquier estructura cristalina. En las muestras no estequiométricas, la tenacidad a la fractura es mayor, probablemente debido a su mayor densificación y menor cantidad de poros.

Tabla 4-10. Densidad y tenacidad a la fractura calculados a partir de la longitud de las grietas

Muestras	Diámetro	Densidad	Tenacidad a la fractura (MPa/m ²)
LAS2	16.94	2.287	104.72
LASZP	17.23	2.3569	116.74
LASV	18.86	2.2699	44
LAS4	19.92	2.2437	17.7
LASO	19.56	2.2745	19.09

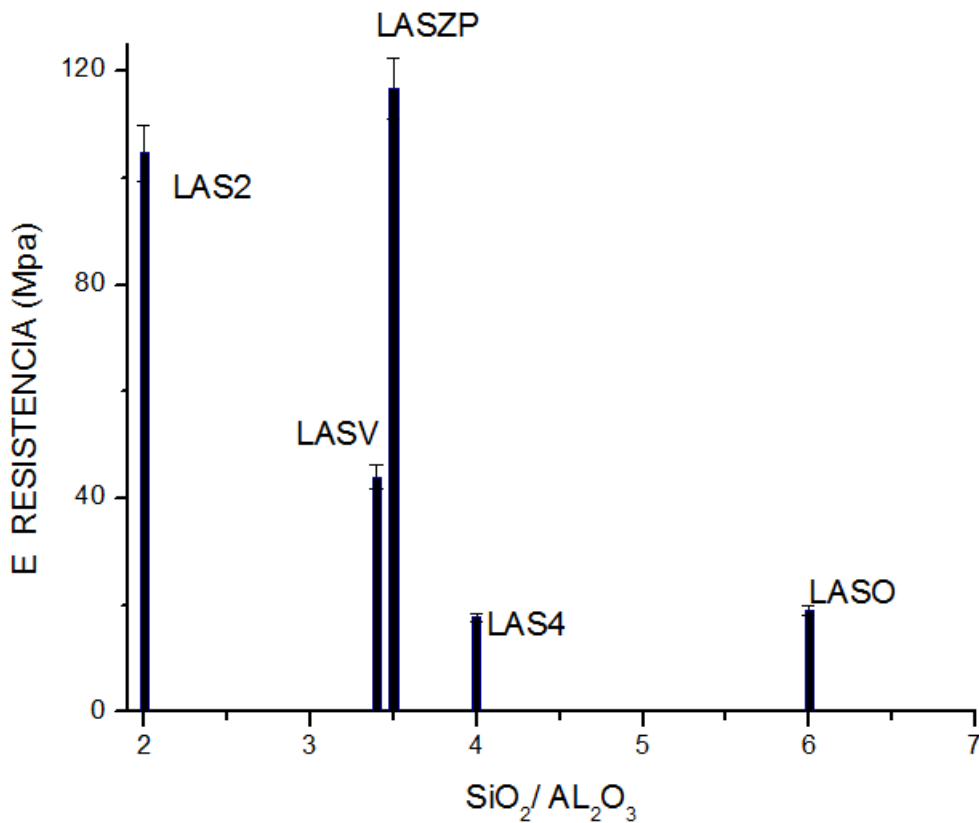


Figura 4-48 Valores de tenacidad a la fractura calculados a partir de las dimensiones de las grietas detectadas en la superficie de las muestras

4.6.3 Conclusiones parciales

En los materiales vítreos, el coeficiente de expansión térmica α está relacionado con el contenido de óxido de silicio. Los valores de α disminuyen a medida que aumentan las unidades estructurales de silicato en las muestras puras (composiciones LAS2, LAS4 y LASO), mientras que en las muestras no estequiométricas (LASV, LAZ y LAZP), los valores de α se reducen al aumentar el contenido de óxidos modificadores de red como el óxido de cinc y el óxido de fósforo.

En los materiales sinterizados existe una tendencia a reducir el coeficiente de dilatación térmica a valores negativos al aumentar el contenido de óxido de silicio. Esta reducción depende del grado de cristalización del sistema teniendo en cuenta que en la dilatación intervienen tanto la fracción de fase cristalina desarrollada como la fase vítrea residual.

Los datos obtenidos a partir de los ensayos de microdureza no son concluyentes y no permiten elucidar con claridad el desempeño de los materiales sinterizados. Esto es debido a que por la porosidad de las muestras, ante la acción de las cargas, los esfuerzos se disipan. Sin embargo, se intuye el mejor comportamiento en cuanto a la dureza de la fase cristalizada en relación con la fracción vítrea.

Los valores de tenacidad a la fractura en las muestras puras (LAS2, LAS4 y LASO), son menores cuanto mayor sea el contenido de silicio. En las muestras no estequiométricas, la tenacidad a la fractura es mayor, probablemente debido a su mayor densificación y menor cantidad de poros.

4.7 REFERENCIAS

1. Fernández, N., J.M., El vidrio. 1991, Madrid: Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
2. Chatterjee, M. and M.K. Naskar, Sol-gel synthesis of lithium aluminum silicate powders: The effect of silica source. *Ceramics International*, 2006. 32(6): p. 623-632.
3. Amini, M.M., Z. Mehraban, and S.J.S. Sabounchei, Sol-gel processing of [beta]-eucryptite: an ²⁷Al nuclear magnetic resonance investigation in sol stage. *Materials Chemistry and Physics*, 2003. 78(1): p. 81-87.
4. Sanchez, C., et al., Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988. 100(1-3): p. 65-76.
5. Schmidt, H., Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988. 100(1-3): p. 51-64.
6. Scherer, G.W., Sintering of Sol-Gel Films. *Sol-Gel Science and Technology*, 1997: p. 353-363.
7. Ghosh, N.N. and P. Pramanik, Aqueous sol-gel synthesis of nanosized ceramic composite powders with metal-formate precursors. *Materials Science and Engineering: C*, 2001. 16(1-2): p. 113-117.
8. Covino, J., F.G.A. De Laat, and R.A. Welsbie, Synthesis and preliminary processing of the Sol-gel derived B-quartz lithium aluminum silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986. 82: p. 329-342.
9. Rabinovich, E.M., Preparation of glass by sintering. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 1985. 20(12): p. 4259-4297.

10. Zheng, W., et al., Effect of Y₂O₃ addition on viscosity and crystallization of the lithium aluminosilicate glasses. *Thermochimica Acta*, 2007. 456(1): p. 69-74.
11. Martinez, L.M. and C.A. Angell, A Thermodynamic Connection to the Fragility of Glass-Forming Liquids. *Nature*, 2001. 410: p. 663-67.
12. Clark, T.J. and J.S. Reed, Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986. 69(11): p. 837-846.
13. Ghosh, N.N. and P. Pramanik, Synthesis of eucryptite and eucryptite-zirconia composite powders using aqueous sol-gel technique. *Materials Science and Engineering B*, 1997. 49(1): p. 79-83.
14. Sprengard, R., et al., On the interpretation of the experimental Raman spectrum of β -eucryptite LiAlSiO₄ from atomistic computer modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000. 274(1-3): p. 264-270.
15. Chuvaeva, T.I., et al., Low-frequency Raman scattering and small-angle X-ray scattering of glasses inclined to phase decomposition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999. 243(2-3): p. 244-250.
16. Gorlich, E. and L.M. Proniewicz, Laser Raman spectroscopy studies of β -eucryptite crystallization from glass. *Journal of Molecular Structure*, 1982. 79: p. 247-250.
17. Aronne, A., S. Esposito, and P. Pernice, FTIR and DTA study of lanthanum aluminosilicate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 1997. 51(2): p. 163-168.
18. Mazza, D., et al., High-quartz solid-solution phases from xerogels with composition 2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂ (μ -cordierite) and Li₂O.Al₂O₃.nSiO₂ (n = 2 to 4) (β -eucryptite): Characterization by XRD, FTIR and surface measurements. *Journal of the European Ceramic Society*, 1993. 11(4): p. 299-308.
19. McMurdie, H.F. and F.P. Hall, PHASE DIAGRAMS FOR CERAMISTS: SUPPLEMENT NO. 1. *Journal of the American Ceramic Society*, 1949. 32(s1): p. 154-164.
20. Holand, W., and Beall, G., *Glass-Ceramic Technology*. The American Ceramic Society. 2002, Westerville, USA.
21. Krishna Murthy, M. and F.A. Hummel, Phase Equilibria in the System Lithium Metasilicate- β -Eucryptite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1954. 37(1): p. 14-17.
22. Xu, H., P.J. Heaney, and G.H. Beall, Phase transitions induced by solid solution in stuffed derivatives of quartz: A powder synchrotron XRD study of the LiAlSiO₄-SiO₂ join. *American Mineralogist*, 2000. 85: p. 971-979.
23. Pannhorst, W., Recent developments for commercial applications of low expansion glass ceramics. *Glass Technology*, 2004. 45(2): p. 51-53.
24. Barg, S., et al., Modeling of glass sintering applied for the fabrication of porous glass bodies. *Journal of Materials Science*, 2008. 43(2): p. 483-488.
1. Lichtenstein, A.I.R.O.J., *Anisotropic thermal expansion in the silicate β -eucryptite: A neutron diffraction and density functional study*. *Physical Review B*, 1998. 58(10): p. 6219-6223.
2. Scheidler, H. and E. Rodek, *Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics*. *Am Ceram Soc Bull*, 1989. 68(11): p. 1926-1930.
3. Rawson, H., *Properties and applications of glass*. *Glass science and Technology 3*. Vol. 3. 1980, Amsterdam, New York: Elsevier Scientific Publishing Company. 318.
4. Stookey, S.D., *Low expansion glass-ceramic and method of making it*. 1964: United States

5. Sprengard, R., et al., *On the interpretation of the experimental Raman spectrum of -eucryptite LiAlSiO₄ from atomistic computer modeling*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **274**(1-3): p. 264-270.
6. Hongwu Xu, P.J.H., and George H. Beall, *Phase transitions induced by solid solution in stuffed derivatives of quartz: A powder synchrotron XRD study of the LiAlSiO₄-SiO₂ join*. American Mineralogist, 2000. **85**: p. 971-979.
7. Hongwu Xu, *,† Peter J. Heaney,^{1,‡} Alexandra Navrotsky,^{1,†} Letitia Topor,¹ And Jun Liu², *Thermochemistry of stuffed quartz-derivative phases along the join LiAlSiO₄-SiO₂*. American Mineralogist, 1999. **84**(1360-1369).
8. Amini, M.M., Z. Mehraban, and S.J.S. Sabounchei, *Sol-gel processing of [beta]-eucryptite: an ²⁷Al nuclear magnetic resonance investigation in sol stage*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **78**(1): p. 81-87.
9. Aksel, C., et al., *Thermal shock behaviour of magnesia-spinel composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(9): p. 2839-2845.
10. Hu, A.-M., et al., *Effect of nucleation temperatures and time on crystallization behavior and properties of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **98**(2-3): p. 430-433.
11. Hans, B. and K. Dieter, *Low Thermal Expansion Glass Ceramics* 2ed. Schott Series on Glass and Glass Ceramics. 2005: Springer.
12. Holand, W., and Beall, G., *Glass-Ceramic Tecnology*. The American Ceramic Society. 2002, Westerville, USA.
13. Vogel, W., *Glass Chemistry*. 1994, Berlin, New York: Springer-Verlag.
14. Zarzycki, J., *Glasses and the Vitreous State*. 1991, New York: Cambridge University Press. 505.
15. Simmons, J.H., D.R. Uhlmann, and G.H. Beall, *Nucleation and crystallization in glasses*. Advances in ceramics. Vol. 4. 1981, Ohio: The American Ceramic Society, Inc.
16. McMillian, P.W., *Glass-Ceramics*. Non-Metalics solids. Vol. 1. 1964, London and New York: Academic Press Inc. 343.
17. Dymshits, O.S., et al., *Structural characteristics and spectral properties of novel transparent lithium aluminosilicate glass-ceramics containing (Er,Yb)NbO₄ nanocrystals*. Journal of Luminescence, 2015. **160**(0): p. 337-345.
18. Lilensten, L., et al., *Kinetic study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramics containing MgO and ZnO*. Ceramics International, 2014. **40**(8, Part A): p. 11657-11661.
19. Wu, Y.-H., K.-C. Hsu, and C.-H. Lee, *Effects of B₂O₃ and P₂O₅ doping on the microstructure evolution and mechanical strength in a lithium aluminosilicate glass-ceramic material with TiO₂ and ZrO₂*. Ceramics International, 2012. **38**(5): p. 4111-4121.
20. Goharian, P., et al., *Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass-ceramic*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(4-5): p. 208-214.
21. Krause, H.B.D., *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*. Schott Series on Glass and Glass Ceram, ed. P.D.D.K. Dr. Hans Bach. 2007: Springer Berlin Heidelberg.
22. Strnad, Z., *Glass-Ceramic Materials*. Glass -Science and Technology 8., ed. n.a.c.i.g. Liquid phase separation. Vol. 8. 1986, New York: Elsevier Science.
23. Stookey, S.D., *Photosensitive Glass*. Ind. Eng. Chem., 1949. **41**(4): p. 856 - 861.
24. Stookey, S.D., *Recent Developments in Radiation-Sensitive Glasses*. Ind. Eng. Chem., 1954. **46**(1): p. 174 - 176.
25. Stookey, S.D., *Catalyzed crystallization of glass in theory and practice*. Ind. Eng. Chem., 1959. **51**(7): p. 805-808.

26. Stookey, D., *Method of making ceramics and product thereof*. 1960: U.S.A.
27. Stookey, D., *Explorations in Glass*. 2000, Westerville, Ohio: American Ceramic Society.
28. Mazurin, O., *The history and tendencies of investigations into the properties of glasses from the early 20th century to the present day revisited*. *Glass Physics and Chemistry*, 2006. **32**(2): p. 141-145.
29. Höland, W. and G. Beall, *Glass-Ceramic Technology*. 2002, Westerville, Ohio: The American Ceramic Society.
30. Pannhorst, W., *Glass ceramics: State-of-the-art*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997. **219**: p. 198-204.
31. Priller, S., G.H. Frischat, and L.D. Pye, *Strengthening of glass through surface crystallization of [beta]-spodumene ss*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996. **196**: p. 144-149.
32. James, P.F., *Glass ceramics: new compositions and uses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995. **181**(1-2): p. 1-15.
33. Petzoldt, J. and W. Pannhorst, *Chemistry and structure of materials for high precision optical applications*. *J. Non-Cryst. Solids*, 1991. **129**: p. 191-198.
34. Pincus, A.G., *Applications of Glass-Ceramics*. 1971: p. 210-222.
35. Sakamoto and A.S. Yamamoto, *Fabrication of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic ferrules by precision drawing of crystallized preforms*. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 2003. **38**: p. 2305-2310.
36. Riello, P., et al., *Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system of interest for their transparency properties*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001. **288**(1-3): p. 127-139.
37. Xia, H., et al., *Preparation and optical spectroscopy of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses containing divalent and trivalent europium ions*. *Materials Letters*, 2002. **53**: p. 277-281.
38. Giuseppe Isgrò, C.J.K., Hang Wang and Albert J. Feilzer, *The influence of multiple firing on thermal contraction of ceramic materials used for the fabrication of layered all-ceramic dental restorations*. *Dental Materials*, 2005. **21**(6): p. 557-564.
39. Pannhorst, W., *Recent developments for commercial applications of low expansion glass ceramics*. *Glass Technology*, 2004. **45**(2): p. 51-53.
40. Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Grain growth, sintering and vitrification*, in *Introduction to ceramics*. 1976, John Wiley & Sons: New York. p. 320-381.
41. Giess, E.A., J.P. Fletcher, and I.W. Herron, *Isothermal sintering of cordierite-Type glass powders*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984. **67**(8): p. 549-552.
42. Ravinovich, E.M., *Review Preparation of glass by sintering*. *Journal of Materials Science*, 1985. **20**: p. 4259-4297.
43. Clark, T.J. and J.S. Reed, *kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powders*. American Ceramic Society, 1986. **69**(11): p. 837-846.
44. Reed, J.S., *Principles of Ceramics Processing*. 2nd ed. 1995, New York: John Wiley & Sons, Inc. 688.
45. Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*. 1995: Marcel Dekker Inc.
46. Zanutto, E.D., *The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization*. *Thermochimica Acta*, 1996. **280-281**: p. 73-82.
47. Zanutto, E.D., *Surface nucleation in a diopside glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991. **130**(2): p. 217-219.
48. Ohlberg, S.M. and D.W. Strickler, *Determination of percent Crystallinity of partly devitrified glass by X-ray diffraction*. 1962.

49. Beall, G.H. and D.A. Duke, *Transparent glass-ceramics*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1969. **4**(4): p. 340-352.
50. Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Phase transformations, glass formation, and glass-ceramics.*, in *Introduction to ceramics*. 1976, John Wiley & Sons: New York. p. 320-381.
51. Rocherullé, J. and T. Marchand, *Nonisothermal devitrification study of an aluminosilicate glass matrix*. Materials Research, 2000. **35**: p. 9-14.
52. Cattel, M.J., et.al. , *The crystallization of an aluminosilicate glass in the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system*. Dental Materials, 2005(21): p. 811-822.
53. Goswami, M., et al., *Crystallization behaviour of $Li_2OZnOSiO_2$ glass-ceramics system*. Ceramics International, 2006. **In Press, Corrected Proof**.
54. Prado, M.O. and E.D. Zanotto, *Glass sintering with concurrent crystallization*. Comptes Rendus Chimie, 2002. **5**(11): p. 773-786.
55. Boccaccini, A., et al., *Densification and crystallization of glass powder compacts during constant heating rate sintering*. Materials Science and Engineering A, 1996. **Volume 219**(1-2): p. 26-31.
56. Knickerbocker, S., A.H. Kumar, and I.W. Herron, *Cordierite Glass- Ceramics for multilayer ceramic packaging*, in *American ceramic society bulletin*, T.a.c. society, Editor. 1993.
57. Shyu, J.-J., C.-Y. Wang, and T.-Y. Chang, *Controlled Phase Transformations by Glass Particle Size in Spodumene and Cordierite Glass-Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society 1996. **79**(7): p. 1971-1974.
58. Chang, C.K., D.L. Mao, and J.S. Wu, *Characteristics of crystals precipitated in sintered apatite/wollastonite glass ceramics*. Ceramics International, 2000. **26**(7): p. 779-785.
59. Höland, W., V. Rheinberger, and E. Apel, *Glass crystallisation in dental materials*. Glass Technology, 2004. **45**(2): p. 74-77.
60. Norbert Krämer, R.F., *Clinical performance of bonded leucite-reinforced glass ceramics inlays and onlays after eight years*. Dental Materials, 2005(21): p. 262-272.
61. Agathopoulos, S., et al., *A new model formulation of the $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-MgO-CaO-Na_2O-F$ glass-ceramics*. Biomaterials, 2004. **In Press, Corrected Proof**.
62. Ferraris, M. and E. Verne, *Viscous phase sintering of particle-reinforced glass matrix composites*. Journal of the European Ceramic Society, 1996. **16**(4): p. 421-427.
63. Vollath, D., D.V. Szabo, and J. Hauelt, *Synthesis and properties of ceramic nanoparticles and nanocomposites*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(11): p. 1317-1324.
64. Ferraris, M., et al., *Glass matrix composites from solid waste materials*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(4): p. 453-460.
65. Jean, J.-H., T.H. Kuan, and T.K. Gupta, *Crystallization inhibitors during sintering of pyrex borosilicate glass*. Journal of Materials Science Letters, 1995. **14**: p. 1068-1070.
66. Shyu, J.-J. and H.-H. Lee, *Sintering, Crystallization, and Properties of B_2O_3/P_2O_5 -Doped $Li_2O-Al_2O_3-4SiO_2$ Glass-Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(8): p. 2161-2167.
67. Boccaccini, A.R., Stumpfe, W. et Al., *Densification and crystallization of glass powder compacts during constant heating rate sintering*. Materials Science and Engineering. A, 1996. **219**: p. 26-31.
68. Scherer, G.w., *Viscous Sintering of a Bimodal Pore-Size Distribution*. J. Am. Ceram. Soc., 1984. **67**(11): p. 709-714.
69. Rahaman, M.N. and L.C. Jonghe, *Sintering of spherical glass powder under uniaxial stress*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(3): p. 707-712.

70. Winter, W. and G. Muller, *Sintering and crystallization of glasses with roedderite-type composition (Na,K)₂Mg₅Si₁₂O₃₀*. *Glastech. Ber.*, 1992. **65**(6): p. 169-174.
71. Budd, M.I., *Sintering and crystallization of glass powder in the MgO-Al₂O₃-ZrO₂ system*. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 1993. **28**: p. 1007- 1014.
72. Fang, Y., et al., *Microwave sintering of flyash*. *Materials Letters*, 1996. **27**(4-5): p. 155-159.
73. Mendelson, M.I. and M.E. Fine, *Dependence of Fracture Energy on Grain Size for Subsidiary Cracking in Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1975. **58**(5-6): p. 262-262.
74. Burgner, L.L., et al., *XRD investigation of metastable phase formation in Li₂O-2SiO₂ glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999. **255**(2-3): p. 264-268.
75. Shin-ichi, F., et al., *Preparation and ionic conductivity of [beta]-LiAlSiO₄ thin film*. *Solid State Ionics*, 2004. **167**(3-4): p. 325-329.
76. Hummel, F., *Introduction to phase equilibria in ceramic systems*. 1984, New York: Marcel Dekker, Inc.
77. Alpen, U.V., et al., *[beta]-eucryptite--a one-dimensional Li-ionic conductor*. *Electrochimica Acta*, 1977. **22**(7): p. 805-807.
78. Isaacs, T. and R. Roy, *The [alpha]-[beta] inversions in eucryptite and spodumene*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1958. **15**(3): p. 213-217.
79. Wu, S., et al., *Preparation of [beta]-spodumene-based glass-ceramic powders by polyacrylamide gel process*. *Materials Letters*, 2004. **58**(22-23): p. 2772-2775.
80. Brackbill, C.E., H.A. McKinstry, and F.A. Hummel, *Thermal expansion of some glasses in the system Li₂O-Al₂O₃-SiO₂*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1951. **34**: p. 107-109.
81. Skinner, B.J., *Thermal expansion*, in *Handbook of Physical Constants*, S.P.C. Jr, Editor. 1966, Geol. Sot. Am. Mem: New York. p. 75-95.
82. Shelby, J.E., *Viscosity and thermal expansion of lithium aluminosilicate glasses*. *Journal of Applied Physics*, 1978. **49**(12): p. 5885-5891.
83. Kang, U., et al., *Radiative properties of Nd-doped transparent glass-ceramics in the lithium aluminosilicate system*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000. **278**(1-3): p. 75-84.
84. Schneider, G. and G. Petzow, *Thermal shock testing of ceramics- A new testing method*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991. **74**(1): p. 98-102.
85. Hanna, B. and R. Bohn, *Thermal conductivity of Li₂O.Al₂O₃.nSiO₂ Glass-ceramics between 5 and 100K*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991. **74**(12): p. 3035-3038.
86. Anusavice, K.J. and N.-Z. Zhang, *Chemical durability of Dicor and lithia-based glass-ceramics*. *Dental Materials*, 1997. **13**(1): p. 13-19.
87. Zhang, X.H., et al., *Infrared transmitting glasses and glass-ceramics*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. **In Press, Corrected Proof**.
88. Partridge, G. and S.V. Phillips, *Review of transparency in glass ceramics*. *Glass Technology*, 1991. **32**(3): p. 82-90.
89. Cornelius, K. and H. Cornelius, *Manual de mineralogía: basado en la obra de J. Dana 4ed.* 1997, Barcelona, Esp.: Reverté.
90. Jewell, J.M., et al., *Effect of Heat-treatment Temperature on the Properties of a Lithium Aluminosilicate Glass*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991. **74**(1): p. 92-97.
91. Xu, H., P.J. Heaney, and G.H. Beall, *Phase transitions induced by solid solution in stuffed derivatives of quartz: A powder synchrotron XRD study of the LiAlSiO₄-SiO₂ join*. *American Mineralogist*, 2000. **85**: p. 971-979.
92. Lichtenstein, A.I., et al., *Anisotropic thermal expansion in the silicate beta - eucryptite: A neutron diffraction and density functional study*. *Phys. Rev. B*, 1998. **58**(10): p. 6219-6223.

93. Mandal, S., et al., *Sintering characteristics of in situ formed low expansion ceramics from a powder precursor in the form of hydroxy hydrogel*. *Ceramics International*, 2004. **In Press, Corrected Proof**.
94. Buerger, M.J., *The stuffed derivatives of the silica structures*. *American Mineralogist*, 1954. **39**: p. 600-614.
95. Tulyaganov, D.U., et al., *Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics from spodumene material*. *Ceramics International*, 2004. **30**(6): p. 1023-1030.
96. Bengisu, M. and R.K. Brow, *Effect of long-term heating and thermal cycling on thermal expansion, phase distribution, and microhardness of lithium aluminosilicate glass-ceramics*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003. **331**(1-3): p. 137-144.
97. Khosrovani, N. and A.W. Sleight, *Strong anisotropic thermal expansion in oxides*. *International Journal of Inorganic Materials*, 1999. **1**(1): p. 3-10.
98. Fei, W.D. and L.D. Wang, *Thermal expansion behavior and thermal mismatch stress of aluminum matrix composite reinforced by [beta]-eucryptite particle and aluminum borate whisker*. *Materials Chemistry and Physics*, 2004. **85**(2-3): p. 450-457.
99. Navarro, J.M.F., *Nucleación y cristalización en vidrios*. Instituto de Cerámica y Vidrio, 1968. **Falta(Falta)**: p. 431-458.
100. Boccaccini, A.R., et al., *Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. **In Press, Corrected Proof**.
101. MacMillan, P.W., *Glass-Ceramics*. 1964, London: Academic, Press Inc.
102. Lewis, M.H., *Glasses and glass-ceramics*. 1989: Chapman and Hall.
103. Anusavice, K.J. and N.-z. Zhang, *Effect of Crystallinity on Strength and fracture Toughness of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics*. *American Ceramic Society*, 1997. **80**: p. 1353-1358.
104. Gutzow, I. and J. Shmelzer, *The Vitreous State-Structure, Thermodynamics, Rheology and Crystallisation*. 1995, Berlin, New York: Springer-Verlag.
105. McMillan, P.W., *Glass-Ceramics*. 1979 London, UK: Academic Press Inc. 225.
106. Paul, A., *Chemistry of Glasses*, ed. 2nd. 1990, Berlin, New York: Springer-Verlag. 384.
107. Gutzow, I. and J. Shmelzer, *The Vitreous State-Structure, Thermodynamics, Rheology and Crystallisation*. 1995, Berlin, New York: Springer-Verlag.
108. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, O.E.A., *Vitro-ceramicos:caracteristicas, propriedades e aplicacoes industriais*. *Ceramica informacao*, 1998. **Nº1**: p. 85-92.
109. Zannotto, E.D., *Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991. **129**(1-3): p. 183-190.
110. Strnad, Z., *Glass-Ceramic Materials*. *Glass -Science and Technology*. Vol. 8. 1986, New York: Elsevier Science.
111. Fokin, V.M., et al., *Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. **352**(26-27): p. 2681-2714.
112. Fernández Navarro, J.M., *El vidrio*. 1991, Madrid: Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
113. Ray, C.S., W. Huang, and D.E. Day, *Crystallization Kinetics of a Lithia-Silica Glass: Effect of Sample Characteristics and Thermal Analysis Measurement Techniques*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991. **74**(1): p. 60-66.
114. Xu, X., C.S. RAY, and D.E. DAY, *Nucleation and Crystallization of $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ glass by differential thermal analysis*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991. **74**(5): p. 909-914.
115. Speyer, R.F., *Thermal Analysis of Materials*. 1993, New York: Marcel Dekker.

116. Zhu, J., Z. Bo, and D. Dong, *Crystallization kinetics of InF₃ based glass by differential scanning calorimetry*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **201**(1-2): p. 47-51.
117. Cheng, K., J. Wan, and K. Liang, *Isothermal DTA study on crystallization of mica composition-based glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **215**(2-3): p. 134-139.
118. Cheng, K., *Determining crystallization kinetic parameters of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass from derivative differential thermal analysis curves*. Materials Science and Engineering B, 1999. **60**(3): p. 194-199.
119. Rocherulle, J., *Nucleation and growth of a lithium aluminium silicate glass studied by differential thermal analysis*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(14-15): p. 2353-2361.
120. Takei, T., et al., *Crystallization kinetics of mullite from Al₂O₃-SiO₂ glasses under non-isothermal conditions*. European Ceramic Society, 2001. **21**: p. 2487-2493.
121. Ranasinghe, K.S., C.S. RAY, and D.E. DAY, *A generalized method for determining the crystal nucleation and growth rates in glasses by differential thermal analysis*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2002. **37**(3): p. 547-555.
122. Gupta, P.K., G. Baranta, and I.L. Denry, *DTA peak shift studies of primary crystallization in glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **317**(3): p. 254-269.
123. Donald, I.W., *Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345-346**: p. 120-126.
124. Ray, C.S., et al., *A new DTA method for measuring critical cooling rate for glass formation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(16-17): p. 1350-1358.
125. Nordmann, A. and Y.-B. Cheng, *Crystallization behaviour and microstructural evolution of a Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass derived from spodumene mineral*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1997. **32**: p. 83 - 89.
126. Rabinovich, E.M., *Preparation of glass by sintering*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1985. **20**(12): p. 4259-4297.
127. Giess, E.A., J.P. Fletcher, and L.W. Herron, *Isothermal sintering of cordierite-type glass powders*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(8): p. 549-552.
128. Abdel-Fattah, W.I., F.M. Ali, and R. Abdellah, *Lithia porcelains as promising breeder candidates -- II. Structural changes induced by fast neutron irradiation*. Ceramics International, 1997. **23**(6): p. 471-481.
129. Müller, R., *The influence of grain size on the overall kinetics of surface-induced glass crystallization*. Journal of Thermal Analysis, 1989. **35**: p. 823-835.
130. Shyu, J.-J., and Wang, C.-T., *Effect of particle size on the sintering of Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂ borosilicate glass composites*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1996. **31**: p. 5603-5607.
131. Müller, R., *Surface nucleation in cordierite glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **219**: p. 110-118.
132. Panda, P.C. and R. Raj, *Sintering and crystallization of glass at constant heating rates*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(8): p. 1564-1566.
133. Panda, P.C., W.M. Mobley, and R. Raj, *Effect of the heating rate on the relative rates of sintering and crystallization in glass*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(12): p. 2361-2364.
134. Low, N.N.M., *Fabrication of cellular structure composite material from recycled soda-lime glass and phlogopite mica powders*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1980. **15**: p. 1509-1517.
135. Scherer, G.W., *Cell Models for Viscous Sintering*. J. Am. Ceram. Soc, 1991. **74**(7): p. 1523-1531.

136. Boccaccini, A.R., P.A. Trusty, and D.M.R. Taplin, *Anisotropic shrinkage of barium-magnesium aluminosilicate glass powder compacts during sintering*. *Materials Letters*, 1995. **24**(4): p. 199-205.
137. Prado, M.O., E.D. Zanotto, and R. Müller, *Model for sintering polydispersed glass particles*. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001. **279**: p. 169-178.
138. Kang, S.-J.L. and Y.-I. Jung, *A model for the Densification at Final Stage Sintering: Lattice and Grain Boundary Diffusion*. in *An International Conference on the Science, Technology & Applications of Sintering*. 2003. Penn State University
139. Holand, W., et al., *Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006. **In Press, Corrected Proof**.
140. Aloisi, M., A. Karamanov, and M. Pelino, *Sintered glass-ceramic from municipal solid waste incinerator ashes*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004. **345-346**: p. 192-196.
141. Lambrinou, K., et al., *Densification and crystallisation behaviour of barium magnesium aluminosilicate glass powder compacts*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996. **16**(11): p. 1237-1244.
142. Cutler, I.B., *Sintering of Glass Powders During Constant Rates of Heating*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1969. **52**(1): p. 14-17.
143. Varela, J. and E. Longo, *Principios de sinterizacao em estado solido-parte I: modelos teoricos*. *Ceramica*, 1984. **30**(172): p. 95-111.
144. Varela, J. and E. Longo, *Principios de sinterizacao em estado solido-parte II: sinterizacao de compactos reais*. *Ceramica*, 1984. **30**(172): p. 103-111.
145. Scherer, G.W., *Viscous Sintering under a Uniaxial Load*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986. **69**(9): p. C-206-C-207.
146. Pascual, M.J., J. Pascual, and A. Duran, *Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy*. *Physics and Chemistry of Glasses*, 2001. **42**(1): p. 61-65.
147. Coon, D.N., *Simultaneous sintering and crystallization of MgO-Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass powder*. *Journal of Materials Science Letters*, 1988. **7**: p. 1181-1183.
148. Gouvea, D. and R.H.R. Castro, *Sintering: the role of interface energies*. *Applied Surface Science*, 2003. **217**(1-4): p. 194-201.
149. Shyu, J.-J. and H.-H. Lee, *Sintering, Crystallization, and Properties of B₂O₃/P₂O₅-Doped Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂ Glass-Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995. **78**(8): p. 2161-2167.
150. Hornfeck, M., R. Clasen, and S. Rosenbaum, *Optical spectroscopy on glasses sintered from nanosized particles*. *Journal of Molecular Structure*, 1995. **348**: p. 461-464.
151. Su, C.F., et al., *Glass composition measurement using laser induced breakdown spectrometry*. *Glass Technology*, 2000. **41**(1): p. 16-21.
152. Karamanov, A., et al., *Properties of sintered glass-ceramics in the diopside-albite system*. *Ceramics International*, 2004. **30**(8): p. 2129-2135.
153. Clark, T.J. and J.S. Reed, *Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powders*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986. **69**(11): p. 837-846.
154. Dukhin, S.S., et al., *Deactivated sintering by particle coating: the significance of static and dynamic surface phenomena*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004. **235**(1-3): p. 83-99.
155. Shyu, J.-J., C.-Y. Wang, and T.-Y. Chang, *Controlled Phase Transformations by Glass Particle Size in Spodumene and Cordierite Glass-Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996. **79**(7): p. 1971-1974.

156. Eftekhari Yekta, B. and V.K. Marghussian, *Sintering of [beta].q.SS and gahnite glass ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(16): p. 2963-2968.
157. Francis, A.A., et al., *Crystallization kinetic of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda-lime cullet glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **333**(2): p. 187-193.
158. Cutler, I.B. and R.E. Henrichsen, *Effect of Particle Shape on the Kinetics of Sintering of Glass*. Journal of the American Ceramic Society, 1968. **51**(10): p. 604-604.
159. Pascual, M.J., et al., *Model for Sintering Devitrifying Glass Particles with Embedded Rigid Fibers*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(6): p. 1427-1434.
160. Karstetter, B.R. and R.O. Voss, *Chemical Strengthening of Glass-Ceramics in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* . Journal of the American Ceramic Society, 1967. **50**(3): p. 133-137.
161. Torres, R., H. Gasalla, and E. Pereira, *Surface chemistry study of polymorphic varieties of mechanically treated spodumene*. Reactivity of Solids, 1989. **7**: p. 53-60.
162. Deubener, J., R. Brueckner, and H. Hessenkemper, *Nucleation and crystallization kinetics on float glass surfaces*. Glastechnische Berichte, 1992. **65**(9): p. 256-266.
163. Ding, Y., A. Osaka, and Y. Miura, *Enhanced Surface Crystallization of b-Barium Borate on Glass due to Ultrasonic Treatment*. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**: p. 749-752.
164. Ding, Y., A. Osaka, and Y. Miura, *Stimulated surface crystallization of lithium niobate on tellurite glass due to ultrasonic treatment*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **178**: p. 103-108.
165. Schmelzer, J., et al., *Surface energy and structure effects on surface crystallization*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **183**(3): p. 215-233.
166. Muller, R., E.D. Zanotto, and V.M. Fokin, *Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **274**(1-3): p. 208-231.
167. Yong-Taeg, O., S. Fujino, and K. Morinaga, *Fabrication of transparent silica glass by powder sintering*. Science and Technology of Advanced Materials, 2002. **3**(4): p. 297-301.
168. Moon, K.S. and D.W. Fuerstenau, *Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene ($\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$) from other aluminosilicates*. International Journal of Mineral Processing, 2003. **72**(1-4): p. 11-24.
169. Veltl, G., F. Petzoldt, and P.A. Pueschner. *Effects of microwaves on sintering processes*. 2004 [cited 2006 15/09/2006].
170. Hart, J.N., et al., *Challenges of producing TiO_2 films by microwave heating*. Surface and Coatings Technology, 2005. **198**(1-3): p. 20-23.
171. Ross, J.W., W.A. Miller, and G.C. Weatherly, *Computer simulation of sintering in powder compacts*. Acta Metallurgica, 1982. **30**(1): p. 203-212.
172. Liniger, E.G. and R. Raj, *Spatial Variations in the Sintering Rate of Ordered and Disordered Particle Structures*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(9): p. C-408-C-410.
173. Kim, K.-D., S.-H. Lee, and H.-K. Ahn, *Observation of nucleation effect on crystallization in lithium aluminosilicate glass by viscosity measurement*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **336**(3): p. 195-201.
174. Jacquet, C., C. Gauthier, and G. Thomas, *Geometric characterization of porous textures in sintered glass bead packing through image analysis, mercury porosimetry and gravimetry*. Powder Technology, 1994. **80**(1): p. 73-81.
175. Shih, W.Y., W.-H. Shih, and I.A. Aksay, *Elimination of an isolated pore: Effect of grain size*. Journal of Materials Research, 1995. **10**(4): p. 1000-10015.

176. Boccaccini, A.R., et al., *Creep and densification during anisotropic sintering of glass powders*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1995. **30**(22): p. 5652-5656.
177. Maximenko, A. and E. Olevsky, *Homogeneity of isostatic pressure-assisted sintering of agglomerated powder*. International Journal of Solids and Structures, 2005. **42**(2): p. 503-515.
178. Wan Y. Shih, W.-H.S., Ilhan A. Aksay, *Elimination of an isolated pore: Effect of grain size*. Journal of Materials Research, 1995. **10**(4): p. 1000.
179. Mei, S., J. Yang, and J.M.F. Ferreira, *The densification and morphology of cordierite-based glass-ceramics*. Materials Letters, 2001. **47**(4-5): p. 205-211.
180. Donald, I.W. and B.L. Metcalfe, *Thermal properties and crystallization kinetics of a sodium aluminophosphate based glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **348**: p. 118-122.
181. Cheng, Z., et al., *Crystallization Kinetics of Hard Spheres in Microgravity in the Coexistence Regime: Interactions between Growing Crystallites*. Physical Review Letters, 2001. **88**(1): p. 015501.
182. Chiang, Y., D.P.I. Birnie, and D. Kingery, *Physical Ceramics*. 1997, New York: John Wiley and Sons, Inc.
183. Hart, J.N., et al., *Formation of anatase TiO₂ by microwave processing*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004. **84**(1-4): p. 135-143.
184. Suresh Kumar, K., T. Mathews, and N.P. Bhat, *Study on thermal decomposition and sintering behaviour of internally gelled simulated inert matrix fuel*. Thermochemica Acta, 2005. **427**(1-2): p. 27-30.
185. Clementz, P. and J.N. Pernin, *Homogenization modeling of capillary forces in selective laser sintering*. International Journal of Engineering Science, 2003. **41**(19): p. 2305-2333.
186. Kolosov, S., et al., *Homogeneity aspects in selective laser sintering (SLS)*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. **177**(1-3): p. 348-351.
187. Goodridge, R., K. Dalgarno, and D. Wood. *Indirect selective laser sintering of an apatite-mullite glass-ceramic for potential use in bone replacement applications in Proceedings of the I MECH E Part H Journal of Engineering in Medicine*. 2006.
188. Frenkel, J., *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension*. J. Phys., 1945. **IX**(5): p. 385-391.
189. Kuczynski, G.C., *Study of the Sintering of Glass*. Journal of Applied Physics, 1949. **20**(12): p. 1160-1163.
190. Scherer, G.W., *Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory*. Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(5-6): p. 236-239.
191. Scherer, G.W. and D.L. Bachman, *Sintering of Low-Density Glasses: II, Experimental Study*. Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(5-6): p. 239-243.
192. Mackenzie, J.K. and R. Shuttleworth, *A phenomenological Theory of sintering*. Proc. Phys. Soc, 1949. **LXII**(12-B): p. 833- 852.
193. Scherer, G.W., *Viscous Sintering with a Pore-Size Distribution and Rigid Inclusions*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(10): p. C447-C448.
194. Scherer, G.W., *Sintering of Sol-Gel Films*. Sol-Gel Science and Technology, 1997: p. 353-363.
195. Scherer, G.W., *Sintering of Low-Density Glasses: III, Effect of a Distribution of Pore Sizes*. Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(5-6): p. 243-246.
196. Zanutto, E.D. and M.O. Prado, *Isothermal sintering with concurrent crystallisation of monodispersed and polydispersed glass particles, Part 1*. Phys. Chem. Glasses, 2001. **42**(3): p. 191-198.

197. Bondioli, F., et al., *A new glass-ceramic red pigment*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(14): p. 3593-3601.
198. Lange, F.F., *Sinterability of Agglomerated Powders*. J. Am. Ceram. Soc., 1984. **67**(3): p. 83-89.
199. Zhien, L., et al., *Preparation and crystallization of ultrafine Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ powders*. Materials Science, 1995. **30**: p. 390-394.
200. Brawer, S., *Liquids and Glasses*. 1985, USA: The American Ceramic Society.
201. Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*. 1997, U.K: ARC Paperbacks.
202. Mazurin O.V. , e.a., *Sciglass database*. <http://www.esm-software.com/sciglass>.
203. Fernández , N., J.M., *El vidrio*. 1991, Madrid: Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
204. Burgner, L.L. and M.C. Weinberg, *An assessment of crystal growth behavior in lithium disilicate glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **279**(1): p. 28-43.
205. Goswami, M., et al., *Crystallization behaviour of Li₂OZnOSiO₂ glass-ceramics system*. Ceramics International, 2007. **33**(5): p. 863-867.
206. Hu, A.M., et al., *Crystallization and properties of a spodumene-willemite glass ceramic*. Thermochemica Acta, 2005. **437**(1-2): p. 110-113.
207. Karamanov, A., et al., *Kinetics of phase formation in jarosite glass-ceramic*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(4): p. 527-533.
208. Augis, J.A. and J.E. Bennett, *Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method*. Journal of Thermal Analysis, 1978. **13**.
209. Avrami, M., *Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*. The Journal of Chemical Physics, 1940. **8**(2): p. 212-224.
210. Donald, I.W., *The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DCS*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1995. **30**: p. 904-915.
211. Thakur., R.L. and S. Thiagarajan., *Glass Ceram. Bull.* , 1966. **13**: p. 33.
212. Sung, Y.-M., *Mechanical properties of [alpha]-cordierite and [beta]-spodumene glass-ceramics prepared by sintering and crystallization heat treatments*. Ceramics International, 1997. **23**(5): p. 401-407.
213. Drummond, J.L., et al., *Mechanical property evaluation of pressable restorative ceramics*. Dental Materials, 2000. **16**(3): p. 226-233.
214. Coronel, J.P., F. Jernot, and F. Osterstock, *Microstructure and mechanical properties of sintered glass*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1990. **25**(1990): p. 4866-4872.
215. Martinez, L.M. and C.A. Angell, *A Thermodynamic Connection to the Fragility of Glass-Forming Liquids*. Nature, 2001. **410**: p. 663-67.
216. Abdel-Fattah, W.I. and R. Abdellah, *Lithia porcelains as promising breeder candidates -- I. Preparation and characterization of [beta]-eucryptite and [beta]-spodumene porcelain*. Ceramics International, 1997. **23**(6): p. 463-469.
217. Chatterjee, M. and M.K. Naskar, *Sol-gel synthesis of lithium aluminum silicate powders: The effect of silica source*. Ceramics International, 2006. **32**(6): p. 623-632.
218. Sanchez, C., et al., *Chemical modification of alkoxide precursors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **100**(1-3): p. 65-76.
219. Schmidt, H., *Chemistry of material preparation by the sol-gel process*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **100**(1-3): p. 51-64.
220. Ghosh, N.N. and P. Pramanik, *Aqueous sol-gel synthesis of nanosized ceramic composite powders with metal-formate precursors*. Materials Science and Engineering: C, 2001. **16**(1-2): p. 113-117.

221. Covino, J., F.G.A. De Laat, and R.A. Welsbie, *Synthesis and preliminary processing of the Sol-gel derived B-quartz lithium aluminum silicates*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986. **82**: p. 329-342.
222. Zheng, W., et al., *Effect of Y₂O₃ addition on viscosity and crystallization of the lithium aluminosilicate glasses*. *Thermochimica Acta*, 2007. **456**(1): p. 69-74.
223. Aronne, A., S. Esposito, and P. Pernice, *FTIR and DTA study of lanthanum aluminosilicate glasses*. *Materials Chemistry and Physics*, 1997. **51**(2): p. 163-168.
224. Alekseeva, I., et al., *Raman spectroscopy quantifying the composition of stuffed β-quartz derivative phases in lithium aluminosilicate glass-ceramics*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008. **354**(45-46): p. 4932-4939.
225. Mazza, D., et al., *High-quartz solid-solution phases from xerogels with composition 2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂ ([μ]-cordierite) and Li₂O.Al₂O₃.nSiO₂ (n = 2 to 4) ([β]-eucryptite): Characterization by XRD, FTIR and surface measurements*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1993. **11**(4): p. 299-308.
226. Ghosh, N.N. and P. Pramanik, *Synthesis of eucryptite and eucryptite-zirconia composite powders using aqueous sol-gel technique*. *Materials Science and Engineering B*, 1997. **49**(1): p. 79-83.
227. Chuvaeva, T.I., et al., *Low-frequency Raman scattering and small-angle X-ray scattering of glasses inclined to phase decomposition*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999. **243**(2-3): p. 244-250.
228. Gorlich, E. and L.M. Proniewicz, *Laser Raman spectroscopy studies of beta-eucryptite crystallization from glass*. *Journal of Molecular Structure*, 1982. **79**: p. 247-250.
229. Bae, S.J., et al., *Raman spectroscopy study of phase transformations in titania-containing lithium aluminosilicate glasses doped with CoO*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005. **351**(37-39): p. 2969-2978.
230. Łączka, K., K. Cholewa - Kowalska, and M. Borczuch - Łączka, *Thermal and spectroscopic characterization of glasses and glass-ceramics of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS) system*. *Journal of Molecular Structure*, 2014. **1068**: p. 275-282.
231. McMurdie, H.F. and F.P. Hall, *PHASE DIAGRAMS FOR CERAMISTS: SUPPLEMENT NO. 1*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1949. **32**(s1): p. 154-164.
232. Krishna Murthy, M. and F.A. Hummel, *Phase Equilibria in the System Lithium Metasilicate-Eucryptite*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1954. **37**(1): p. 14-17.
233. Ozawa, T., *Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis*. *Journal of Thermal Analysis*, 1970. **2**(3): p. 301-324.
234. Matusita, K. and S. Sakka, *Study on crystallization kinetics in glass by differential thermal analysis*. *Thermochimica Acta*, 1979. **33**(0): p. 351-354.
235. Saad, M.P., M. , *Glass Forming Ability Criterion*. *Mater. Sci. Forum*, 1987. **19 and 20** p. 11-19.
236. Sung, Y.-M., S.A. Dunn, and J.A. Koutsky, *The effect of boria and titania addition on the crystallization and sintering behavior of Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂ glass*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1994. **14**(5): p. 455-462.
237. Prado, M.O., C. Fredericci, and E.D. Zanotto, *Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003. **331**(1-3): p. 157-167.
238. Soares, V.O., et al., *Non-isothermal sinter-crystallization of jagged Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass and simulation using a modified form of the Clusters model*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012. **358**(23): p. 3234-3242.

239. Prado, M.O., C. Fredericci, and E.D. Zanotto, *Isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003. **331**(1-3): p. 145-156.
240. Yang, T. and S. Liu, *Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramic coating on a porous silica ceramic substrate*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. **600**: p. 51-54.
241. Zocca, A., et al., *LAS glass–ceramic scaffolds by three-dimensional printing*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. **33**(9): p. 1525-1533.

5. CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo describe el desarrollo, por fusión y ruta química, de materiales vítreos de composición $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ ($X=2-6$), y su caracterización química, térmica y estructural. En los vidrios de partida se realizaron estudios de cinética de cristalización bajo tratamientos térmicos controlados con el fin de conocer los parámetros de nucleación y crecimiento de cristales. El material vítreo particulado fue sometido a procesos de sinterización isotérmica y no isotérmica. A partir de los datos arrojados por los ensayos de densificación bajo los tratamientos térmicos aplicados y considerando las variables experimentales que influyen en este proceso se realizó una comparación con el modelo de clusters de sinterización con cristalización concurrente. Por último, se estimaron los coeficientes de dilatación térmica y las propiedades mecánicas de los materiales vitrocerámicos obtenidos.

Se sintetizaron por ruta de fusión y por ruta química una familia de vidrios del tipo LAS con composición $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ ($X=2-6$). La composición de los vidrios se eligió teniendo en cuenta los diagramas de fase del sistema litia - alumina - sílice manteniendo una relación estequiométrica 1:1 entre el óxido de litio y la alumina e incrementando la proporción estequiométrica de sílice entre 2 y 6, para analizar el efecto de la cantidad de sílice en todas las propiedades evaluadas.

En un vidrio con relación óxido de litio: alumina: sílice de 1:1:3,4, se evaluó el efecto del dopado con óxidos modificadores tales como magnesio, zinc y fósforo en proporción de 0.2 moles.

Las composiciones formuladas para los vidrios obtenidos por fusión, se calcinaron a 950°C durante una hora y posteriormente se fundieron a 1620°C durante dos horas. Dichos vidrios se sometieron a la técnica de fractura y refusión para obtener muestras translúcidas en las cuales no se observa ningún proceso de desvitrificación. A partir de estos vidrios se obtuvieron polvos micrométricos mediante el proceso de molienda y clasificación por tamices.

Con el fin de obtener material vítreo de la misma composición pero en forma de polvos de tamaño nanométrico, se utilizó la ruta de los metal-formiatos. Para ello se utilizaron formiatos de litio y aluminio gelificados en presencia de tetraetoxisilano.

Las densidades de los vidrios estudiados dependen de las propiedades aditivas de los componentes del sistema y por lo general sigue la regla de mezclas.

Para los sistemas vítreos estudiados, al aumentar la polimerización con el contenido de óxido de silicio, se requieren mayores energías para activar el proceso de flujo viscoso y relajación estructural.

Según la composición del vidrio de partida, en los procesos de cristalización existen principalmente cambios estructurales que generan fases metaestables de sistemas hexagonales que luego cambian a sistemas tetragonales del tipo Beta eucryptita en la muestra LAS2; Beta eucryptita, Beta espodumena y Cuarzo en la composición LASV; Beta eucryptita, Beta espodumena, Cuarzo y Espencerita en la composición LASZP; Beta espodumena para la composición LAS4 ; y Petalita, Beta espodumena en la composición LASO.

Los vidrios obtenidos por ruta química cristalizan más fácilmente que aquellos obtenidos por fusión, debido probablemente a que los primeros poseen mayor área superficial y mayor reactividad.

Los vidrios obtenidos por fusión presentan valores de n (parámetro de Avrami) entre 1 y 2,7 indicando que ocurre un proceso combinado de cristalización en la superficie y en el volumen, predominando el primero. En las composiciones preparadas por la ruta química de los formiatos el parámetro de cristalización es más cercano al orden 1, lo cual indica una cristalización catalizada principalmente por la superficie, controlada principalmente por el tamaño de partícula.

La morfología de los cristales formados a partir del tratamiento térmico de los vidrios es inicialmente oolítica. Según el tiempo de tratamiento térmico, dicha morfología evoluciona a geometrías hexagonales y en forma de estrella, donde la alta desvitrificación en los estados finales de crecimiento de los cristales, se presenta una intensa competencia a nivel de los bordes de granos y las interfaces de los cristales, lo cual genera grietas en el material.

El proceso de transformación en las fases no estequiométricas es más lento que en las fases estequiométricas las cuales tienen una energía de cristalización más baja generando procesos de desvitrificación más tempranos.

El tipo de cristalización de los vidrios se ve afectado por el tamaño de la partícula. Inicialmente la cristalización es en la superficie pero con el desarrollo de cristales en tres dimensiones. Al reducir el tamaño de partícula, la cristalización queda controlada en dos dimensiones frenando los procesos de desvitrificación. La mayor estabilidad se presenta en las composiciones no estequiométricas con óxidos modificadores de red. Para todos los casos siempre es mayor la velocidad de cristalización en la composición preparada por ruta química, la cual está conformada por polvos finos, las cuales poseen alta área superficial y mayor reactividad.

En el estudio del crecimiento de los cristales en monolitos, se determinó que en los sistemas estudiados a temperaturas altas, existe generación de grandes tensiones que hacen interaccionar los dominios de los cristales. Las piezas presentan fractura espontánea y pierden la transparencia debido a una transformación estructural y volumétrica que afecta las propiedades mecánicas de los vitrocerámicos en la forma de monolito.

Comparando los resultados de los tamaños de las partículas obtenidas en cada uno de los procesos, se concluye que mediante los procesos de síntesis química es posible obtener granulometrías más finas a partir de los geles secos y calcinados sin necesidad de realizar procesos posteriores de molienda y tamizado. Estos tamaños corresponden realmente a la aglomeración de partículas nanométricas que generan un tamaño secundario mayor.

Aunque los modelos de simulación tipo cluster no consideran transformaciones de fase o cristalizaciones concurrentes de dos o más fases, los resultados experimentales de todas las composiciones evaluadas se ajustan muy bien a dicho modelo. En especial se resalta el control de la cristalización al reducir el tamaño de las partículas de partida lo cual tiene un efecto en el tamaño y forma final de los cristales.

Estos parámetros influyen sobre el mecanismo de cristalización que pasa a ser controlado por los fenómenos en la superficie de las partículas.

Utilizando el modelo isotérmico de Cluster para la sinterización concurrente con la cristalización, en las curvas de sinterización isotérmicas para diferentes temperaturas y una vez verificado el ajuste de las simulaciones se encontró que la secuencia de sinterización cambia de acuerdo a la temperatura de tratamiento térmico. Para temperaturas menores que 800°C, la curva de simulación se ajusta a la experimental. Para temperaturas mayores a 800°C la secuencia de sinterización es diferente y está asociada a transformaciones cristalinas y la posible aparición de fase líquida que activa a temperaturas intermedias los procesos de flujo viscoso.

En los materiales vítreos, el coeficiente de expansión térmica α está relacionado con el contenido de óxido de silicio. Los valores de α disminuyen a medida que aumentan las unidades estructurales de silicato, en las muestras puras (composiciones LAS2, LAS4 y LASO), mientras que en las muestras no estequiométricas (LASV, LAZ y LAZP), los valores de α se reducen al aumentar el contenido de óxidos modificadores de red como el óxido de cinc y el óxido de fósforo.

En los materiales sinterizados existe una tendencia a reducir el coeficiente de dilatación térmica a valores negativos al aumentar el contenido de óxido de silicio. Esta reducción depende del grado de cristalización del sistema teniendo en cuenta que en la dilatación intervienen tanto la fracción de fase cristalina desarrollada como la fase vítrea residual.

Los valores de tenacidad a la fractura en las muestras puras, (LAS2, LAS4 y LASO), son menores mientras mayor sea el contenido de silicio. En las muestras no estequiométricas, la tenacidad a la fractura es mayor, probablemente debido a su mayor densificación y menor cantidad de poros

Los mejores valores de resistencia mecánica se presentan en la composición LASZP y le sigue la composición LAS2; ambas presentan las mejores densificaciones bajo tratamientos no isotérmicos de sinterización.

Dentro del proceso general se concluye que las rutas químicas inducen a granulometrías nanométricas que generan mejores procesos de sinterización respecto a las fracciones micrométricas obtenidas por los procesos de fusión, molienda y tamizado.

Las composiciones estequiométricas generan procesos más acentuados de cristalización que frenan los procesos de sinterización mientras que las composiciones no estequiométricas poseen cinéticas de cristalización más lentas y a la vez procesos de sinterización más acentuados. Esto lleva a la formación de compactos con mayor grado de sinterización en especial en las composiciones con óxidos modificadores de zinc y fosforo.

Explicados en la menor velocidad de cristalización, la alta densificación y la modificación de la red estructural se proponen la composición LASZP, seguida por LAS2, como los mejores candidatos para conformar materiales vitrocerámicos con bajo coeficiente de dilatación térmica mediante procesos de sinterización en partículas vítreas del sistema $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{XSiO}_2$.

Las posibles aplicaciones funcionales de los vitrocerámicos de composición LAS obtenidos en esta investigación se centran en el procesamiento cerámico mediante un programa de control térmico de la sinterización con cristalización concurrente, para inducir a la formación de nuevas fases y microestructuras que determinan la funcionalidad de la vitrocerámica.

Se resalta el hecho de que la mayoría de los materiales se expanden con la elevación de la temperatura, sin embargo, algunos materiales como el sistema LAS sinterizado, presentan la propiedad de expansión térmica negativa (ETN), es decir, contraen su volumen cuando se calientan. Debido a este efecto volumétrico anormal, los materiales con ETN tienen como potencial uso servir como ajuste del coeficiente de expansión térmica (CET) de los materiales compuestos cuando se mezclan con materiales de expansión térmica positivos. Las aplicaciones potenciales de materiales con ETN se encuentran principalmente en dispositivos de precisión, espejos ópticos de alta precisión, sistemas de fibra óptica, placas de circuito impresos, utensilios de cocina, partes de maquinarias, encapsulación y sellado.

El coeficiente de expansión térmica (CET), que es un parámetro térmico crucial en muchas aplicaciones, depende de la composición, el tipo y la morfología de las fases cristalinas. Es así que en las vitrocerámicas tipo LAS, en un determinado intervalo de temperatura, se pueden obtener una amplia gama de materiales con valores de CET negativos, positivos y valores cercanos a cero. A diferencia de las cerámicas convencionales, donde la contracción es un problema, las vitrocerámicas tipo LAS pueden mostrar valores de contracción muy cercanos al cero.

La propiedad que tienen algunos vidrios y vitrocerámicos de empapar el metal, junto con el bajo TEC, ha sido explotada para uso en sellos herméticos y de alta presión con diferentes metales. En ciertas condiciones, un acople tiene un CET mucho mayor que el vitrocerámico, y su interacción crea un sello mediante un tipo de compresión que genera hermeticidad. Este mecanismo ha dado lugar a la fabricación de una variedad de acoples en diversos instrumentos con desempeño en un amplio intervalo de temperaturas.

Los materiales del sistema LAS con microestructuras porosas, en la actualidad permiten diseñar sensores y sistemas encapsuladores de gases en procesos medio ambientales, sensores y soportes de catalizadores en ingeniería química. El vidrio es un material frágil. Sin embargo, en su transformación a vitrocerámico mejora considerablemente la resistencia mecánica. El estrés térmico requiere el conocimiento de propiedades térmicas y mecánicas, para tener una mejor comprensión de su funcionamiento y hacer la optimización para aplicaciones en cerámicas porosas tolerantes al daño a altas temperatura.

La estructura abierta del vidrio admite incorporar grandes cantidades de elementos de transición dopantes. Estos dopantes se alojan entre la matriz vitrocerámica y generan efectos luminiscentes aplicables en la emisión de rayos láser y en la dosimetría. Los materiales LAS sinterizados en este trabajo y dopados con óxido Cerio mediante rutas químicas se pueden aplicar en dosimetría. Estos materiales presentan alta sensibilidad y reproducibilidad en las respuestas termoluminiscentes permitiendo proponer un sistema dosimétrico y su correspondiente modelación frente

a las intensidades en las curvas de termoluminiscencia generadas luego de la exposición del material a diversas dosis de rayos X.

Finalmente se resaltan para posibles aplicaciones de estos materiales LAS, el efecto de dopado con ZnO, el cual ha motivado recientemente el estudio de las propiedades estructurales y magnéticas con efecto supermagnético y ferromagnético. El ZnO es anfótero, por lo tanto, tiende a modificar la fracción de oxígenos no puente en la estructura local del vidrio. Con la adición de ZnO, se reduce el tamaño de grano en el vitrocerámico, lo cual permite un control nanoestructural que admite una mejor relajación de partículas magnéticas en las vitrocerámicas y una reducción en la interacción dipolar.

ANEXO 1
PRODUCCIÓN ACADÉMICA
ASOCIADA A ESTE TRABAJO

La siguiente es la lista de los materiales y resultados académicos asociados a este trabajo de investigación:

- Gutiérrez, O.D., et al., Synthesis and characterization of thermoluminescent glass-ceramics $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2:\text{CeO}_2$. *Journal of Luminescence*, 2009. 129(8): p. 836-839.
- Osorio, E., et al., Thermoluminescence glow curves analysis of pure and CeO_2 doped $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass ceramics. *Journal of Luminescence*, 2009. 129(7): p. 657-660.
- Castrillón, M., C. García, and C. Paucar, evaluación de la influencia del tamaño de partícula y el tiempo de tratamiento térmico sobre las características físico-mecánicas de un compuesto de alúmina sinterizada infiltrada con un vidrio de lantano. *Dyna*, 2007. 74: p. 159-165.
- Paucar, C. and M. Castrillón, Transformaciones de fases durante la devitrificación del sistema amorfo $\text{MgO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3.5\text{SiO}_2$. Efecto en las propiedades de transparencia y microdureza. *Boletín de Ciencias de La Tierra*, 2006. 18: p. 45-53.
- Paucar, C., et al., Síntesis y caracterización de partículas vítreas nanométricas para la densificación y cristalización de fases tipo virgilita $\text{Li}_4\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{22}$. *Boletín de Ciencias de La Tierra*, 2006. 17(19 - 26).
- Paucar, C., et al., Sinterización y cristalización de vitrocerámicos con expansión térmica negativa a partir de finos de lavado del carbón. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, 2005.

Eventos

- Formulación de Esmaltes y recubrimientos. CYTED - VIII.E Red Iberoamericana de sobre Ciencia y Tecnología de Materiales Vitreos. Foz de Iguazu, Brasil . Agosto de 2001.
- Sintering with concurrent crystallization of beta eucryptite in $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ glass Carlos Paucar; Edgar D. Zanotto; Alicia Duran; Miguel O. Prado. . 6th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 2nd International Symposium on Non-Crystalline Solids. Annual Meeting of the International Commission on Glass. Campos do Jordão, Brazil 21 - 25 September, 2003
- Synthesis of $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.X\text{SiO}_2$ nanosized powders by metal-formate precursors. Carlos Paucar; Edgar D. Zanotto; Alicia Duran; Miguel O. Prado 6th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 2nd International Symposium on Non-Crystalline Solids Annual Meeting of the International Commission on Glass Campos do Jordão, Brazil 21 - 25 September, 2003
- Early and intermediary stages of crystal growth in $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$. P.Soaes, C. Paucar, V. Fokin, R Almeida, O. Peitl , E, Zanotto. First International Symposium on Non crystalline solids in Brazil and Fifth brazilian symposium on glass and related materials, Foz do Iguazu Agosto de 2001.

- Densificación y cambios estructurales durante la calcinación de geles de aluminosilicato de litio obtenidos por la ruta de los metal formiatos. Paucar, Carlos; Gaviria, Jair; Castro, Karem; Omar Gutierrez. XIII Congreso Colombiano de Química. Octubre 17 de 2004.
- Desarrollo de materiales vitrocerámicos de bajo coeficiente de dilatación térmica a partir de la sinterización de partículas vítreas de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$, Carlos, Paucar ; Pablo, Abad ; Jair, Gaviria ; Edgar Zanotto ; Alicia, Duran; Miguel Prado. Encuentro de Ciencia y tecnología de materiales. Universidad de Antioquia. Agosto de 2004.
- Vitrocerámicos de bajo coeficiente de expansión termica mediante sinterizacion con cristalización concurrente de micropartículas vítreas de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ II Congreso Internacional de Materiales y VII Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Bucaramanga del 18 al 22 de agosto del 2003.
- Ruta de los metal formiatos para la síntesis de materiales vitrocerámicos del sistema beta-espodumena II Congreso Internacional de Materiales y VII Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Bucaramanga del 18 al 22 de agosto del 2003.
- Preparación, caracterización y estudio de propiedades de conducción en vitrocerámicos de disilicato de litio $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. II Congreso Internacional de Materiales y VII Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Bucaramanga del 18 al 22 de agosto del 2003.
- Crystal Evolution And Fractal Features On $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ kinetics at 454°C using FEG, SEM, AFM, and RLM microscopy Paucar, Carlos; Soares, Paulo; Zanotto; Edgar, Abad Pablo and Restrepo Alejandro. XII Congreso Colombiano de Química 14 al 17 de Septiembre de 2001.
- Desarrollo de fases cristalinas con propiedades opticas y eléctricas en vidrios de $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ tratados a 500°C Paucar, Carlos ; Gaviria, Jair; Garcia, Claudia; Vazquez Mario; Garcés, Fabián; Abad, Pablo; y Zanotto, Edgar. XII Congreso Colombiano de Química 14 al 17 de Septiembre de 2001.

