

Influencia de la introducción de dopantes en la composición final de cristales de mullita

M.P. VILLAR¹, L. GAGO-DUPOUR² Y R.GARCÍA¹

¹Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz.
Apdo. 40. 11510-Puerto Real (Cádiz).

²Dpto. Recursos Naturales. Universidad de Vigo. Apdo. 874. 36200-Vigo (Pontevedra)

El empleo de distintas estequiometrías en las fases precursoras, así como la inclusión de dopantes, son dos procedimientos habitualmente empleados durante la síntesis de mullita mediante sol-gel, al objeto de inducir modificaciones microestructurales en la cerámica final. Como resultado de las diferentes condiciones de nucleación y crecimiento de estos cristales, se pueden producir nano-heterogeneidades en el material.

La finalidad de este trabajo ha sido el estudio de mullitas sol-gel dopadas con diversos contenidos de Cr mediante técnicas de difusión de neutrones a bajo ángulo y microscopía electrónica de barrido, encontrándose una clara relación entre la microestructura de cada una de las mullitas dopadas y la distribución de composición química en los cristales de mullita de la cerámica sinterizada: aquellas muestras en que se detecta la presencia de heterogeneidades composicionales distribuidas con una cierta periodicidad espacial resultan ser las mullitas de microestructura más homogénea (cristales más o menos equiaxiales y distribución regular de tamaños de grano), mientras que las mullitas que presentan una microestructura más heterogénea resultan ser aquellas para las que la periodicidad espacial de los dominios composicionales tiende a perderse.

Palabras clave: Mullita, dopado, sol-gel, SANS, factor de estructura, dominio composicional.

Influence of dopants addition in the final composition of mullite crystals

Modifications in the final stoichiometry of the precursor phases as well as addition of dopants are common procedures in the sol-gel synthesis of mullite, in order to include microstructural variations in the obtained product. Compositional nanoheterogeneities in the material can then arise as a result of the different nucleation and crystal growth conditions. In this paper a set of sol-gel Cr-doped mullites have been studied by means of small angle neutron scattering and scanning electron microscopy. Some relation between microstructures in the sintered ceramics and compositional distribution inside the mullite crystals have been found, so that the Cr-doped mullites in which periodically distributed compositional heterogeneities are detected present an homogeneous microstructure, while the more heterogeneous microstructure corresponds to those samples in which the spacial distribution of the domains is lost.

Key words: Mullite, doping, sol-gel, SANS, structure factor, compositional domain.

1. INTRODUCCION

El proceso de síntesis de materiales cerámicos mediante sinterizado a partir de precursores amorfos puede ser considerado, desde un punto de vista físico, como resultante de un proceso de recristalización a alta temperatura a partir de un doble mecanismo que involucra nucleación + crecimiento de la nueva fase cristalina (1, 2).

Es por ello que la mayoría de los procedimientos empleados para optimizar las propiedades de un determinado material cerámico tienden a inducir modificaciones en el desarrollo, tanto termodinámico como cinético, de ambos procesos al objeto de modificar bien la secuencia de aparición de fases, bien la distribución de tamaños de cristales, bien su morfología (3-5).

Los métodos usualmente empleados a este fin comprenden, por una parte, la utilización de distintos tratamientos térmicos, con lo cual se consigue modificar la temperatura de formación de los núcleos críticos de la nueva fase y, por tanto, el número y

tamaño de los cristales resultantes. En el mismo sentido actúa la introducción de dopantes que, con distinto radio iónico, alteran el tamaño de los parámetros de celda (6, 7) y, por tanto, el radio crítico de los núcleos. Además, tanto el empleo de dopantes como la variación de la relación estequiométrica de los precursores inducen modificaciones en la cinética de transporte iónico desde el amorfo, produciendo variaciones en la forma y tamaño de los cristales cuando el crecimiento es controlado por difusión.

La finalidad de este trabajo ha sido la de estudiar la distribución final de tamaños y composiciones de cristales de mullita (genéricamente $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$, donde x es el número de vacantes de oxígeno por celda unidad, de manera que $0.17 < x < 0.59$) y su organización espacial como resultado de la introducción de distintos contenidos en Cr. El estudio parte de la consideración de los procesos de nucleación y crecimiento como un "problema de muchos cuerpos", donde la velocidad de crecimiento cristalino depende de la distribución espacial de núcleos y de su relación de tamaños, dando lugar a un meca-

nismo de tipo competitivo que a su vez induce variaciones continuas tanto en la composición de la fase amorfa residual como en la fase cristalina.

Dicho estudio ha sido realizado empleando difusión de neutrones a bajo ángulo, ya que esta técnica posibilita, por una parte, estimar la distribución promedio de tamaños de cristales cuando éstos están en el rango de los nm, como aquí ocurre. Además, el uso de la radiación de neutrones es especialmente adecuado al objeto de determinar la existencia y distribución espacial de regiones alternativamente enriquecidas en Al/Si a partir de su diferente longitud de Fermi.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las muestras

Las muestras empleadas en este trabajo son agregados policristalinos de mullita obtenidos mediante cristalización de precursores amorfos con una estequiometría macroscópica de mullita 3:2. Estos últimos fueron previamente sintetizados utilizando la vía sol-gel a partir de alcóxidos.

A la composición estequiométrica de mullita 3:2 (71.8 % en peso de Al_2O_3 , 28.2 % en peso de SiO_2) se le añadieron porcentajes variables de Cr como dopante (en forma de acetato de cromo) desde los primeros estadios del sol. De este modo, el material amorfo resultante del proceso de síntesis posee composición de mullita estequiométrica dopada con distintas cantidades de Cr. Los porcentajes de dopante añadidos corresponden al 1, 3, 6 y 9 % en peso de Cr_2O_3 . Finalmente, estos materiales fueron sinterizados, previa compactación, a una temperatura de 1650° C durante 2 h.

2.2. Técnicas experimentales

En los estudios de difusión de neutrones a bajo ángulo (SANS) se emplearon agregados policristalinos de mullita obtenidos según el procedimiento descrito. Previamente, las muestras fueron desbastadas y pulidas hasta obtener secciones de 1 mm de espesor con caras plano-paralelas. Los experimentos se realizaron en el goniómetro de bajo ángulo (instrumento V4) del BENSC (Berlin Neutron Scattering Centre). En todos los experimentos la longitud de onda empleada fue de 0.6 nm, con una distancia muestra-detector de 8 m.

De modo complementario y con el fin de estimar independientemente la distribución de tamaños de cristal, se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio electrónico Jeol 820 Jsm (condición de trabajo: 20 KeV). Las muestras sometidas a este tipo de observaciones fueron las mismas previamente utilizadas en los experimentos de SANS, una vez atacadas térmicamente (1500° C/1 h) al objeto de revelar su microestructura, y cubiertas de una capa de Au conductora.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de la distribución espacial de la composición mediante SANS

La representación de la intensidad de la dispersión de neutrones obtenida a bajo ángulo para las distintas mullitas dopa-

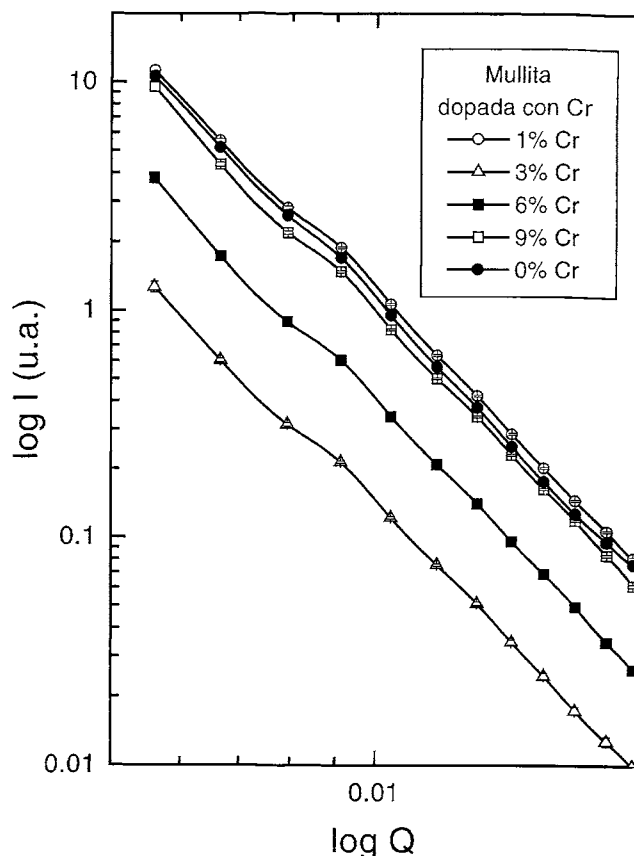


Fig. 1. Representación $\log I$ - $\log Q$ de la intensidad de neutrones dispersada a bajo ángulo (SANS) registrada para las distintas mullitas estudiadas.

das con Cr estudiadas, una vez realizadas las correcciones en los espectros SANS de ruido y transmisión, se muestra en la Fig. 1. La observación de estas curvas evidencia, por una parte, que los espectros experimentales no siguen una pauta de incremento monótono de la intensidad con el aumento del contenido de Cr de las mullitas, de modo que el mínimo de intensidad se recoge para la mullita dopada con un 3 % en peso de Cr_2O_3 y el máximo para la dopada con un 1 %. Un segundo aspecto de interés consiste en la aparición de un punto de inflexión que altera la pauta exponencial decreciente esperable en el caso de que la intensidad difractada fuera atribuible exclusivamente al factor de forma asociado a la distribución de tamaños de partícula. Esta desviación del comportamiento exponencial decreciente (con valores que exceden el error experimental) se confirma en regiones de más alto ángulo (Fig. 2) y ha sido interpretada como resultante de un factor de estructura asociado a una distribución espacial de la composición.

Se ha empleado el modelo de Percus-Yevick de esferas duras (Percus Yevick Hard Spheres -PYHS-) (8). Se ha realizado la deconvolución de las intensidades experimentales en sus componentes factor de forma, $P(Q)$, y factor de estructura, $S(Q)$, estando el primero asociado al tamaño promedio de partícula (o dominios de composición promedio homogénea en los cristales), y el segundo a su distribución espacial medida a través de la distancia de correlación. El resultado de dichas deconvoluciones se encuentra representado en la Fig. 3. En esta gráfica (Fig. 3a) se observa cómo el factor de estructura $S(Q)$ es más patente para las muestras dopadas con un 3 y con un 6 % en

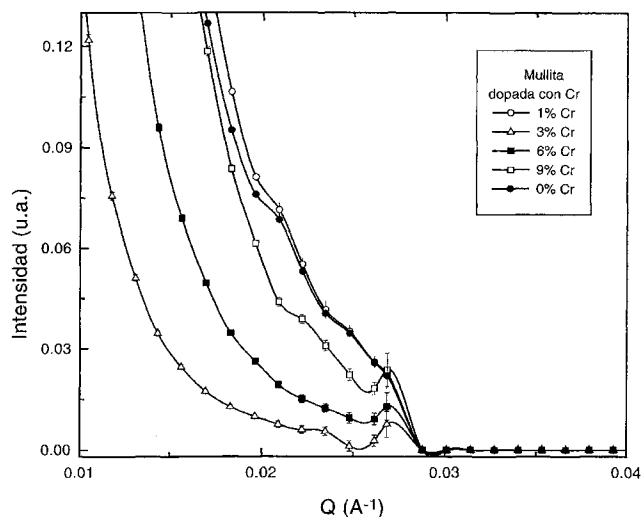


Fig. 2. Representación I - Q correspondiente a la intensidad de neutrones dispersada por cada una de las mullitas a más alto ángulo.

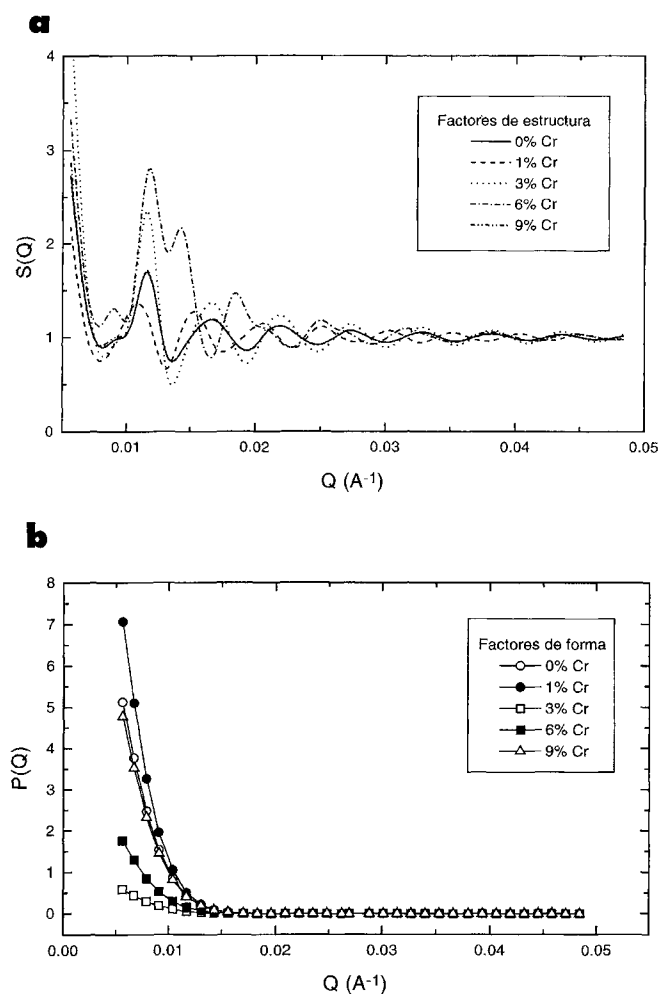


Fig. 3. a) Representación de todos los factores de estructura $S(Q)$ resultantes de la deconvolución de los espectros experimentales SANS frente al ángulo para todas las mullitas dopadas con Cr. b) Representación de todos los factores de forma $F(Q)$ resultantes de la deconvolución de los espectros SANS.

masa de Cr_2O_3 , correspondientes a una distribución de tamaños de cristales más homogénea, mientras que para el resto de las muestras dicho factor de estructura tiende a 1, de tal modo que la intensidad experimental puede ser asociada exclusivamente al factor de forma y por tanto, a la distribución heterogénea de tamaños de partícula. Esto sugiere la existencia de un comportamiento dual en función del contenido en Cr. Por una parte, en las muestras con mayor heterogeneidad de tamaños de cristales es el crecimiento de los cristales más grandes el que controla la evolución composicional del amorfo precursor, no existiendo periodicidad espacial en la distribución de la composición. Alternativamente, cuando la distribución de tamaños de cristales es homogénea en la muestra, el resultado es la aparición de zonas espacialmente distribuidas, enriquecidas periódicamente en Si/Al como resultado de un mecanismo competitivo durante el crecimiento cristalino (que en este caso ocurre a velocidades similares para todos los cristales) a partir de la fase amorfa.

El tamaño promedio de los dominios composicionales se ha estimado a partir de la expresión usual de Guinier para el radio de giro (9):

$$P(Q) = V^2 (\rho - \rho)^2 \exp(Q^2 R_g^2 / 3) \quad [1]$$

En el cálculo de $S(Q)$ se utilizó la solución analítica de Ashcroft y Lenker (8, 10, 11):

$$S(y) = [1 - \rho F(y)]^{-1} \quad [2]$$

con:

$$F(y) = 4\pi\xi \int F^2 \text{sen}(Fy) / Fy (\alpha + \beta F^2 + \gamma F^3) dF \quad [3]$$

y siendo:

$$\alpha = (1+2\eta)^2 / (1-\eta)^4, \beta = -6\eta(1+\eta/2)^2 / (1-\eta)^4, \gamma = 1/2\eta(1+2\eta)^2 / (1-\eta)^4, \eta = \pi\rho\xi^3 / 6, y = Q\xi \quad [4]$$

donde ξ es la longitud de correlación medida mediante el diámetro de las esferas duras.

El ajuste de los espectros experimentales se realizó minimizando la expresión:

$$I(Q) = f \cdot P(Q) \cdot S(Q) \quad [5]$$

usando el algoritmo de Marquardt (12), de modo que los parámetros ajustados han sido la fracción de empaquetamiento (η), la longitud de correlación entre partículas (ξ) y el radio de giro (R_g).

Del análisis de los factores de forma $-P(q)-$ y factores de estructura $-S(q)-$ para las mullitas con contenidos de Cr menores (0 y 1 % en masa de Cr_2O_3) y mayores (9 % en masa de óxido del catión dopante) se deduce que el tamaño de partícula promedio aumenta. Sin embargo, la periodicidad espacial de la composición se pierde: en todas estas muestras la amplitud de onda de $S(q)$ disminuye en gran medida.

3.2. Evolución del factor de estructura con el contenido de Cr

La representación tridimensional de los factores de estructura frente al contenido en Cr de las diferentes mullitas nos ofrece una visión más global de la evolución de la periodicidad de

los dominios de composición (Fig. 4). Para obtener los puntos correspondientes a las composiciones intermedias a las medidas se ha recurrido a realizar extrapolaciones e interpolaciones de manera que generamos curvas artificiales desde donde no encontramos factor de estructura hasta donde éste es máximo, lo cual nos marca la tendencia de evolución seguida por dichos factores de estructura para todos los valores de contenido en Cr intermedios.

3.3. Estudios microestructurales

La observación de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido demuestra una correlación clara entre la microestructura de las mismas y los resultados obtenidos mediante SANS. Las micrografías de la Fig. 5 corresponden a las mullitas dopadas con un 3 % en masa de Cr_2O_3 (Fig. 5a) y un 6 % (Fig. 5b). Encontramos en ellas una microestructura altamente homogénea, con cristales más o menos equiaxiales (sobre todo en la mullita dopada con un 3 % de Cr) y una distribución bastante regular de tamaños de grano. En cambio, en aquellas muestras en las que el factor de estructura se pierde, es decir, aquellas en las que los contenidos de Cr son mayores o menores, la microestructura se vuelve mucho más heterogénea, según muestra la Fig. 6. El tamaño de grano sigue una distribución bimodal, en la que cristales grandes, de mayor tamaño que los observados en las muestras de contenidos de Cr intermedios, se alternan con cristales pequeños. La microestructura más extrema se evidencia para la mullita dopada con un 1 % de Cr (Fig. 6b), siendo esta misma mullita la que muestra mayores tamaños de partícula mediante SANS.

3.4. El efecto del contenido en Cr sobre la cinética de cristalización

El estudio microtextural realizado por MEB muestra claramente (Figs.5 y 6) cómo bajo distintos grados de dopado en Cr, y empleando las mismas condiciones de tratamiento térmico de las muestras, el resultado final de la cristalización presenta dos tipos diferenciados de microtexturas que pueden ser categorizados cualitativamente, en lo que concierne al número y distribución de tamaños de cristales de mullita, como sigue:

(a) Existencia de un mayor número de cristales isométricos y de menor tamaño en las muestras con contenido próximo al 3 % en peso de Cr_2O_3 .

(b) Distribución bimodal de tamaños, mostrando la coexistencia de un pequeño número de fenocristales con otros de menor tamaño en las muestras con contenidos más extremos de Cr.

La comparación de ambos tipos de microestructuras claramente sugiere que la nucleación en el caso (a) ha tenido lugar en condiciones de más alta sobresaturación (ΔT) que en el caso (b), esto es, con un tamaño de núcleo crítico menor y una mayor frecuencia de nucleación. Como resultado, el número de centros de nucleación ha sido mayor y, por tanto, también lo es el número final de cristales resultantes. Además, en este caso, los cristales tendrían un tamaño promedio más homogéneo y menor, como así ocurre. Contrariamente, en el caso (b) la existencia de una dispersión de tamaños indica que un primer evento de nucleación tiene lugar a menor sobresaturación que en el caso (a) (con un valor elevado del tamaño de núcleo crítico).

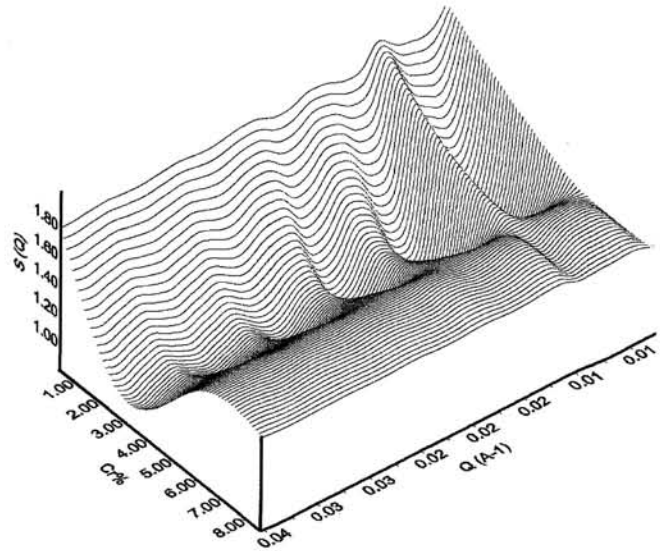


Fig. 4. Evolución de los factores de estructura $S(Q)$, tanto reales para las composiciones estudiadas como calculados para composiciones intermedias, con el contenido en Cr de las mullitas.

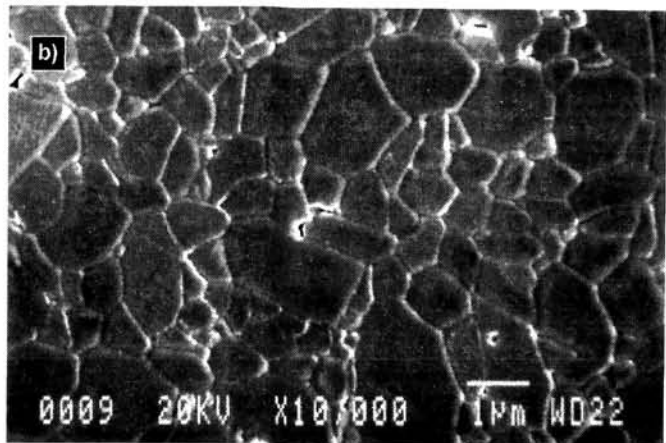
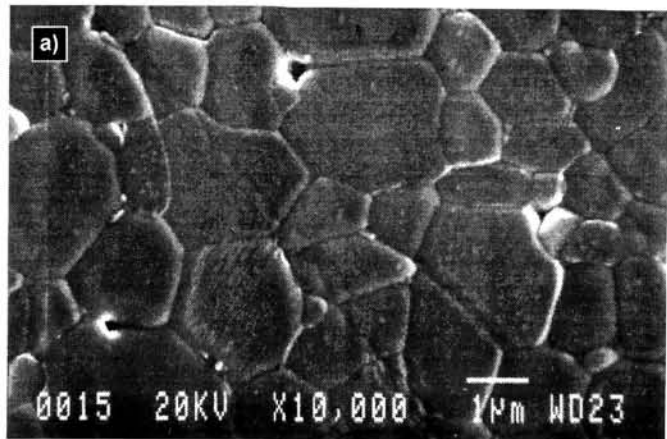


Fig. 5. a) Micrografía MEB de la mullita dopada con un 3 % en peso de Cr_2O_3 , una vez atacada térmicamente. b) Micrografía MEB de la mullita dopada con un 6 % en peso de Cr_2O_3 .

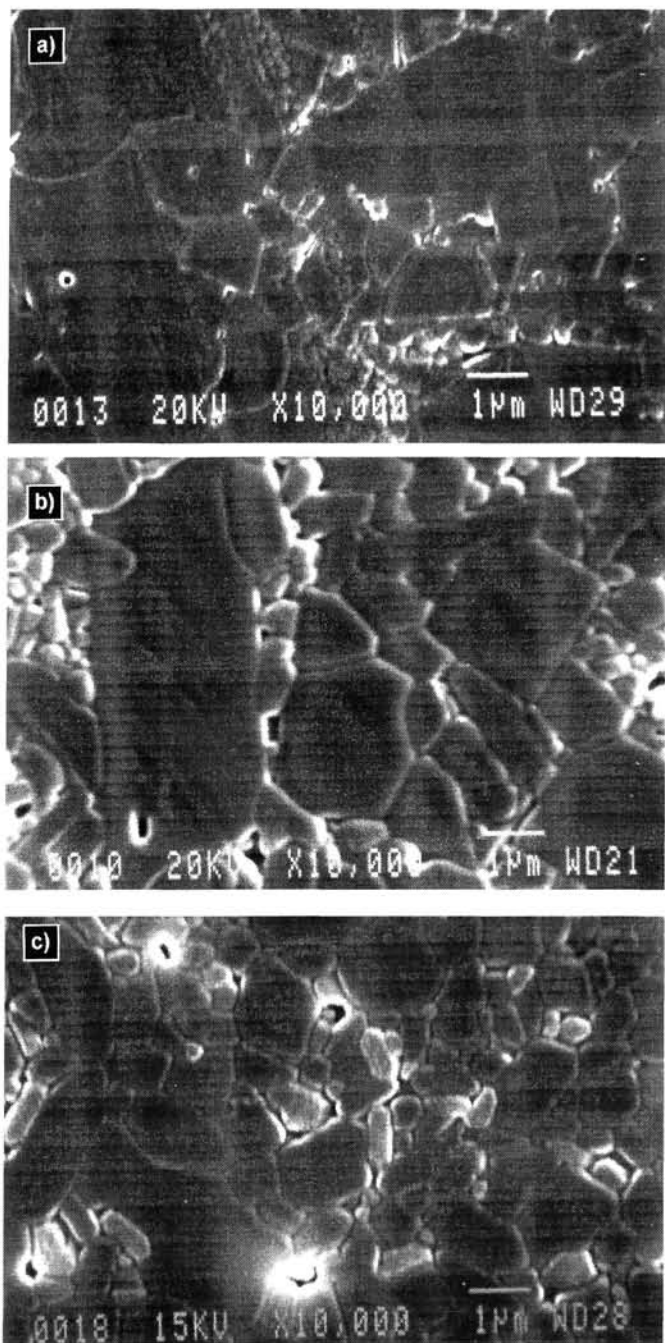


Fig. 6. a) Micrografía MEB de la mullita estequiométrica 3:2 no dopada, una vez atacada térmicamente. b) Micrografía MEB de la mullita dopada con un 1 % en peso de Cr_2O_3 . c) Micrografía MEB de la mullita dopada con un 9 % en peso de Cr_2O_3 .

co y menor frecuencia de nucleación) con lo que el resultado es la formación, en un primer instante, de unos pocos cristales que inician su proceso de crecimiento mientras continúa la nucleación de nuevos cristales con el aumento de temperatura en el sistema.

El mecanismo concreto mediante el cual diferentes contenidos en Cr del sistema afectan a las condiciones de nucleación (p. ej., la sobresaturación crítica en la que se inicia el proceso de cristalización) puede ser asociado a los siguientes hechos: la incorporación del Cr a la red de la mullita produce variaciones tanto en

el volumen de celda como en el tipo de desorden estructural de los cristales resultantes (13, 14). Ambos factores modifican la energía libre de Gibbs asociada a un determinado tamaño de los cristales precursores de mullita en función del contenido en Cr y, por tanto, al tamaño crítico para la nucleación.

De la información obtenida mediante SANS se deriva, por una parte, el estudio del "tamaño de partícula promedio", tal y como es definida mediante el radio de Guinier (9) en la región de más bajo ángulo del espectro. Este parámetro está asociado al tamaño promedio de los centros responsables de la difusión de neutrones en el volumen de la muestra y ofrece, por tanto, una medida de la distribución de masa en la misma en función de las variaciones de densidad local y de la distribución espacial de elementos con diferente longitud de Fermi. En este sentido, la "regularidad" en la disposición espacial ha sido analizada a partir del factor de estructura mediante un modelo de esferas duras (Perkus-Yevick), que ha permitido determinar la longitud de correlación interpartícula (asociada al diámetro de la esfera dura). Así pues, el análisis global de la información microestructural realizado por ambas técnicas (SANS y MEB) indica que la presencia de distintos contenidos de Cr induce no sólo modificaciones en la distribución de tamaños y número de cristales sino que, además, este hecho está conectado con una distinta distribución espacial de los dominios composicionales referidos a elementos cuantitativamente relevantes en la muestra y con distinta longitud de Fermi, como ocurre con Si-Al en el caso de la mullita.

Finalmente, es interesante remarcar que las muestras estudiadas representan el estadio final de la cristalización para unas condiciones de tratamiento térmico particulares. Las conclusiones de tipo cinético, asociadas a los procesos de nucleación y crecimiento, son en este caso inferidas a partir del producto cerámico final, es decir, cuando el sistema se encuentra finalmente en una situación cercana al equilibrio como resultado de la cristalización, mediante el análisis de los datos obtenidos con ambas técnicas (SANS, MEB).

Es por ello interesante localizar las composiciones empleadas en este estudio en los diagramas de fase para el sistema ternario (Al_2O_3 - SiO_2 - Cr_2O_3), que representan la situación de equilibrio para una composición inicial determinada del sistema. Los resultados experimentales obtenidos coinciden claramente con las secuencias de fases deducidas de estos diagramas (15). Así, las muestras microestructuralmente más homogéneas estarían claramente dentro del rango de composición correspondiente a solución sólida. En cambio, para el material no dopado y el que contiene una pequeña cantidad de Cr (1 %), su situación sería muy próxima a mullitas sin solución sólida, mientras que la mullita de alto contenido en Cr entraría dentro de la zona en la que aparece una nueva fase (corindón), como efectivamente ocurre. Podría entenderse, por tanto, que los diferentes comportamientos de la cerámica con respecto al contenido en Cr se deben a aproximaciones del sistema a las diferentes situaciones de equilibrio manifestadas en los diagramas.

4. CONCLUSIONES

El estudio realizado por SANS en mullitas con diferente grado de dopado en Cr, muestra la existencia de un comportamiento no lineal del tamaño de los cristales frente al contenido creciente en Cr. Las medidas del tamaño promedio determinadas mediante el radio de Guinier indican la exis-

tencia de un tamaño efectivo máximo, en las muestras con 0 y 1 % de contenido en Cr, que decrece hasta alcanzar un mínimo en el 3 % y nuevamente es incrementado para valores de 6 y 9 %. Esta distribución de tamaños de cristales es acorde con la observada mediante microscopía electrónica de barrido.

Las variaciones observadas en el comportamiento exponencial de la curva experimental de SANS han sido interpretadas como debidas a la existencia de un factor de estructura, dando lugar a la existencia de una distribución espacial ordenada de la composición en las mullitas dopadas con contenidos del 3 y 6 % en masa de Cr_2O_3 . Estas mullitas poseen una microestructura altamente ordenada.

Para contenidos de Cr inferiores y superiores el factor de estructura se pierde para dichas zonas de variaciones composicionales. Estas mullitas muestran una microestructura altamente heterogénea. Ambos hechos sugieren que el efecto de distintos grados de dopados en Cr consiste en alterar el comportamiento cinético de nucleación de mullita a partir de la fase amorfa entre dos límites: cuando el número de núcleos formado es elevado, la microestructura consiste en cristales isométricos que han crecido a la misma velocidad a partir del amorfo. En este caso, la cinética de crecimiento asociada simultáneamente a los diferentes puntos de nucleación induce una distribución espacial auto-organizada de la composición (es el caso de las muestras con 3 y 6 % de Cr). Contrariamente, cuando la diferencia de tamaños de cristales se hace apreciable, son los cristales de mayor tamaño los que inducen localmente variaciones en la composición de la fase amorfa, de modo que las variaciones composicionales están asociadas a puntos discretos de la muestra, perdiéndose la periodicidad para la distribución espacial.

Ambos hechos pueden ser conectados con una diferente evolución del sistema, regulada por la cinética de cristalización, hacia dos diferentes estados de equilibrio final coherentes con la distribución de fases descrita según los diagramas de fases del sistema ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$), en los que se refiere el rango de composición sólida del Cr_2O_3 en la mullita en función de la temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a los Dres. Saruhan y Schneider (DLR, Colonia, Alemania) por el suministro de las muestras. Asimismo, a J.M. Geraldía (División de Microscopía Electrónica, Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz) y al Dr. Hoinkins (Berlin Neutron Scattering Centre) por el apoyo técnico prestado. Al Dr. A. Caballero (Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C., Madrid) se le agradecen sus comentarios y sugerencias en el trabajo. ♦

REFERENCIAS

1. W.H. Wei y J.W. Halloran, "Transformation Kinetics of Diphasic Aluminosilicate Gels". *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**[7], 581-87 (1988).
2. D.X. Li y W.J. Thomson, "Kinetic Mechanisms for Mullite formation from Sol-Gel Precursors". *J. Mater. Res.*, **4**[9], 1963-69 (1990).
3. J.A. Aksay, D.M. Dabbs y M. Sarikaya, "Mullite for Structural, Electronic and Optical Applications". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**[10], 2343-58 (1991).
4. K. Okada, N. Otsuka y S. Somiya, "Review of Mullite Synthesis Routes in Japan". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **70**[10], 1633-40 (1991).
5. M.J. Hyatt y N.P. Bansal, "Phase Transformations in Xerogels of Mullite Composition". *J. Mater. Sci.*, **25**, 2815-21 (1990).
6. H. Schneider, K. Rodewald y E. Eberhard, "Thermal Expansions Discontinuities of Mullite". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[11], 2896-8 (1993).
7. M.P. Villar, J.M. Geraldía y L. Gago-Duport, "Structural Disorder and Thermal Dilatation Behavior in Cr-doped Mullite". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **346**, 757-62 (1994).
8. N.W. Ashcroft y J. Lenker, *Phys. Rev.*, **145**, 83 (1966).
9. J. Texeira, en "Growth and Form" de H.E. Stanley y N. Ostrowsky, NATO ASI series (NATO, Boston, MA, 1986).
10. G. Banfi, V. Degiorgio y B. Speit, *J. Appl. Phys.*, **74**, 6925 (1993).
11. Y. Waseda, "The structure of non-crystalline materials". McGraw-Hill, N. York, 22-23 (1980).
12. IMSL Math Library. User's manual (IMSL Houston, 1987), CH. 8
13. M.P. Villar, L. Gago-Duport y A. Hoser, "Kinetics of mullite crystallization from neutron diffractometry", BENSX Experimental Reports 1996.
14. M.P. Villar, L. Gago-Duport y A. Hoser, "Kinetically induced structural disorder during crystallization of Cr-mullite from neutron powder thermodiffractometry analysis", BENSX Experimental Reports 1996.
15. P.L. Roeder, F.P. Glasser y E.F. Osborn, "The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(10), 585, (1968).

