

Cristalización de cordierita a partir de geles y vidrios estequiométricos. Estudio comparativo.

J. VILA, M.C. MUÑOZ, C. VALENTÍN, M. SALES Y J. ALARCÓN.

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Valencia.

Se ha estudiado la influencia del precursor, gel y vidrio, sobre la cristalización de la cordierita estequiométrica dentro del sistema ternario $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Así mismo se compara el efecto, en el caso de muestras vítreas en polvo prensado o monolítico, del tipo de cristalización (mayoritariamente superficial o en volumen), en la secuencia de fases y la evolución microestructural. Se han analizado, tras un mismo tratamiento térmico para todas las muestras, las fases cristalizadas por difracción de polvo de rayos X, así como su microestructura por microscopía electrónica de barrido (M.E.B.), donde parece claro que la morfología final de la cordierita hexagonal, tras pasar por varios estadios, es en forma de prismas hexagonales de diámetro entre 5 y 10 μm y longitud variable. La cordierita derivada del gel no presentó fases secundarias estables en los tratamientos térmicos aplicados, no así las derivadas del vidrio, donde la enstatita (MgO-SiO_2) y la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$) aparecieron en pequeñas cantidades durante casi todo el intervalo de temperaturas empleadas.

Palabras clave : cordierita, sol-gel, cristalización, microestructura.

Cordierite Crystallization from Stoichiometric Gel and Glass. Comparative Study.

The influence of precursor, gel and glass, on cordierite crystallization has been studied in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Also is compared the effect of superficial or bulk-crystallization, in powder or monolithic glass, on the sequence of crystallized phases and their microstructural evolution. After the same temperature treatment, the crystalline phases were analysed by X-ray Diffraction (DRX) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), where it seems clear that the final morphology of hexagonal cordierite agrees hexagonal prisms with 5-10 μm of external radius and variable length. Only the glass-derived cordierite has shown secondary phases, as mullite and enstatite, what were stable for all studied temperatures.

Key Words : cordierite, sol-gel, crystallization, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

La cordierita y los vitrocerámicos conteniendo cordierita son materiales ampliamente utilizados debido a las especiales características de este mineral, como su baja expansión térmica, constante dieléctrica, y densidad, (1,2,3) etc., que permiten su aplicación con ventajas sobre materiales cerámicos tradicionales (2,4) o aleaciones metálicas, por ejemplo como substratos o empaquetamientos electrónicos, circuitos integrados de microondas para su uso en comunicación por radar, cabezas de misiles, etc. (1,2,4,5,6).

La obtención de materiales cerámicos o vitrocerámicos ha tenido el inconveniente de la necesidad de altas temperaturas para la obtención de vidrios precursores de una aceptable homogeneidad (2,7). En este sentido, la obtención de un precursor de alta homogeneidad por una ruta no convencional, tal como Sol-Gel (8,9,10,11), podría evitar la necesidad de este gasto energético, lo que resultaría altamente ventajoso pese al aumento en los costes de la materia prima.

Aunque son muchos los trabajos publicados donde se hace referencia a materiales vitrocerámicos conteniendo cordierita, o a la cristalización de cordierita derivada de un gel o de un vidrio, las referencias donde se ponga de manifiesto la diferencia en la cristalización de esta fase cristalina dependiendo del tipo de precursor estequiométrico de cordierita son escasas. Fundamentalmente es escasa la información acerca de los

aspectos relacionados con la evolución microestructural, lo que en parte está originado por el hecho de que hasta ahora no se ha podido asociar a la fase cordierita una microestructura definida.

En el presente trabajo se pretende, a partir de vidrios y geles precursores de cordierita estequiométrica, evidenciar las diferencias microestructurales en la evolución térmica hacia la formación de cordierita, así como identificar la morfología de estas partículas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Obtención de precursores

2.1.1. OBTENCIÓN DE UN VIDRIO

La obtención de un vidrio estequiométrico de cordierita se llevó a cabo en un horno de gas. Las materias primas empleadas fueron MgCO_3 (Panreac), Al_2O_3 (Aldrich) y SiO_2 como cuarzo SE-8, todas ellas materias primas industriales; éstas fueron introducidas en un mortero de alúmina donde fueron mezcladas en cantidades apropiadas y homogeneizada la mezcla con agua como dispersante. La pasta se secó en una

estufa a 100°C remoliturándose tras el secado completo. El polvo fino resultante se introdujo en un crisol de alúmina y se calcinó a 1600°C durante dos horas, obteniéndose un fundido fluido de baja viscosidad que se enfrió súbitamente en un baño de agua fría ("quenching"). El resultado fue un vidrio transparente con estequiometría de cordierita sin inhomogeneidades aparentes.

2.1.2. OBTENCIÓN DE UN GEL

El gel precursor se obtuvo a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99% pureza), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, >99% pureza) y Tetraetilortosilicato, TEOS (Fluka, >98% pureza) (5,12,13). Los nitratos de Mg y Al se disolvieron en etanol a 55°C durante un día con agitación y reflujo para evitar pérdidas de disolvente y garantizar una completa y homogénea disolución. La disolución resultante se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se añadió la cantidad necesaria de TEOS para la estequiometría deseada. La cantidad de agua presente por la disolución de los nitratos se consideró suficiente para la hidrólisis del TEOS. La disolución gris resultante se agitó durante dos horas para homogeneizar la mezcla y, de nuevo con reflujo, se calentó a 55°C con agitación, donde se mantuvo dos horas, obteniéndose un gel blanco transparente. Para asegurar la homogeneidad del producto final, el gel se redispersó con etanol y se agitó durante 168 horas, dando como resultado un gel líquido muy viscoso de color blanco opaco, con una relación en peso final TEOS:Etanol: H_2O de 0.088:1:0.073. En la Figura 1 se puede observar un esquema del proceso.

El gel polimérico se secó posteriormente en 3 etapas: 60°C/24h, 80°C/8h y 100°C/12h, resultando un vidrio amarillo opaco.

2.2. Preparación y nomenclatura de las muestras

Del vidrio obtenido por fusión se prepararon dos series de muestras diferentes. Parte del vidrio se molturó hasta un tamaño de partícula inferior a 20 μm , resultando un polvo blanco y fino que se prensó en forma de pastillas compactas para garantizar la reactividad; esta serie de muestras se denominará como P.

Otra parte del vidrio fracturado se trató a 700°C (temperatura inferior a la de nucleación) durante dos horas para relajar las tensiones internas generadas por el brusco cambio de temperatura (lo que se conoce como "recocido"). Esta parte del vidrio se trató como tal, esto es en fragmentos pequeños. La serie generada de esta forma se denominará V.

El gel se trató de idéntica forma que la serie P, denominándose esta serie de muestras como G.

2.3. Tratamientos térmicos

Los tres tipos de muestras fueron sometidos a idénticos tra-

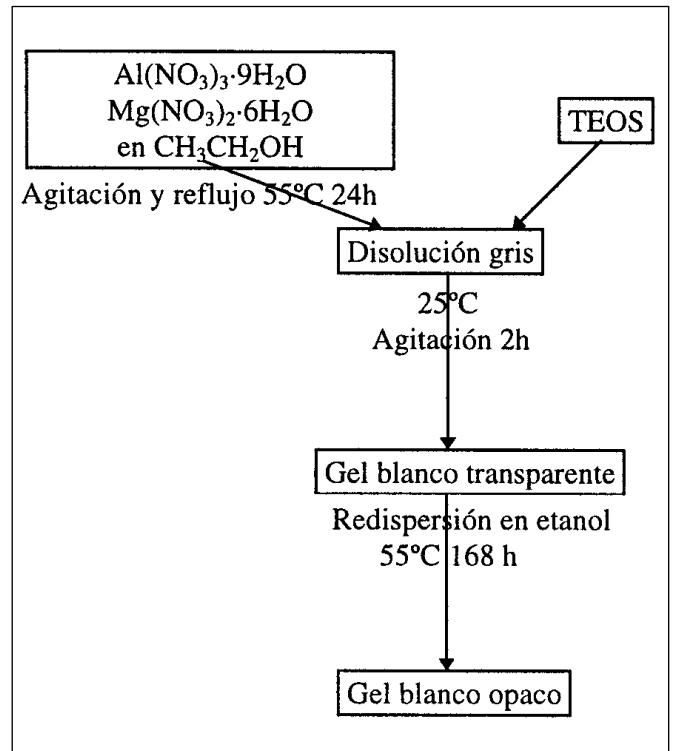


Fig. 1. Esquema del proceso seguido para la obtención de un gel de estequiometría Cordierita.

tamientos térmicos en etapas independientes, desde 800 a 1300°C en intervalos de 50°C. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min desde 25°C hasta la temperatura de retención, donde se mantuvo durante dos horas. Estos tratamientos fueron diseñados para observar la evolución de fases cristalizadas en las distintas series de muestras.

Los tratamientos térmicos con temperaturas de retención inferiores a 1300°C se llevaron a cabo en un horno eléctrico tubular Gallur con tubos de alúmina, mientras que para los tratamientos térmicos donde la temperatura de retención fue de 1300°C, se utilizó un horno eléctrico tubular de alta temperatura Thermolyne, modelo 59300, con tubos de mullita. Un resumen de los tratamientos térmicos y la nomenclatura de las muestras se observa en la Tabla I.

2.4. Técnicas de caracterización

Para seguir la secuencia de cristalización de las diferentes muestras se utilizó la difracción de polvo de rayos X, con un difractómetro Siemens, modelo D-500. Así mismo se empleó la espectroscopía infrarroja para determinar diferencias estructurales entre los precursores gel y vidrio y sus fases cristalinas derivadas, en un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo 882.

TABLA I.
NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS SEGÚN EL TIPO DE PRECURSOR AMORFO Y EL TRATAMIENTO TÉRMICO.

Serie	800°C 2h	850°C 2h	900°C 2h	950°C 2h	1000°C 2h	1100°C 2h	1150°C 2h	1200°C 2h	1250°C 2h	1300°C 2h
V	V800	V850	V900	V950	V1000	V1100	V1150	V1200	V1250	V1300
P	P800	P850	P900	P950	P1000	P1100	P1150	P1200	P1250	P1300
G	G800	G850	G900	G950	G1000	G1100	G1150	G1200	G1250	G1300

Para el estudio microestructural de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo Hitachi, modelo 4100.

El tratamiento de los datos experimentales se realizó a través de los programas EVA y DRXWIN 1.3c, en el caso de difracción de rayos-X, y EMIP 3.0 en el caso de microscopía electrónica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estructuras de los precursores

La evolución de los espectros de infrarrojos de las distintas muestras con los tratamientos térmicos puede observarse en las Figuras 2 y 3 correspondientes a las muestras P y G respectivamente.

Las diferencias observadas entre ambos tipos de precursores previa cristalización son evidentes, así en la muestra G aparece una banda a unos 1380 cm^{-1} que no aparece en el vidrio ; esta banda se asocia a los grupos -OR presentes en la muestra

que no han sido eliminados tras el secado (9,12). También existen dos bandas a 590 cm^{-1} y 700 cm^{-1} en el gel que no están en el vidrio amorfo. Estas bandas se corresponden con coordinaciones octaédricas (12) y tetraédricas (Si-OH) (13) respectivamente y desaparecen a mayores temperaturas reapareciendo, también en los vidrios, cuando comienza la cristalización. Posiblemente sea debida su presencia en el gel amorfo a grupos -OH del alcohol y el agua presentes en la síntesis del gel, que pueden dar lugar a este tipo de coordinaciones. Además, existe otra diferencia apreciable entre ambos precursores, que es el desdoblamiento de la banda a 1050 cm^{-1} del gel en dos bandas a 1100 y 955 cm^{-1} en el vidrio amorfo. La banda a 1050 cm^{-1} se asocia generalmente a vibraciones en modo de estiramiento de enlaces $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$ (12). El ordenamiento de los átomos de Si y Al en los huecos tetraédricos produce el posterior desdoblamiento, coincidiendo con el inicio de la cristalización, por diferencias entre las energías de vibración de tetraedros SiO_4 y AlO_4 (14,15). Sin embargo, parece que en el vidrio amorfo este ordenamiento ya existe.

El gel y el vidrio presentan en común bandas a 460, 620, 675

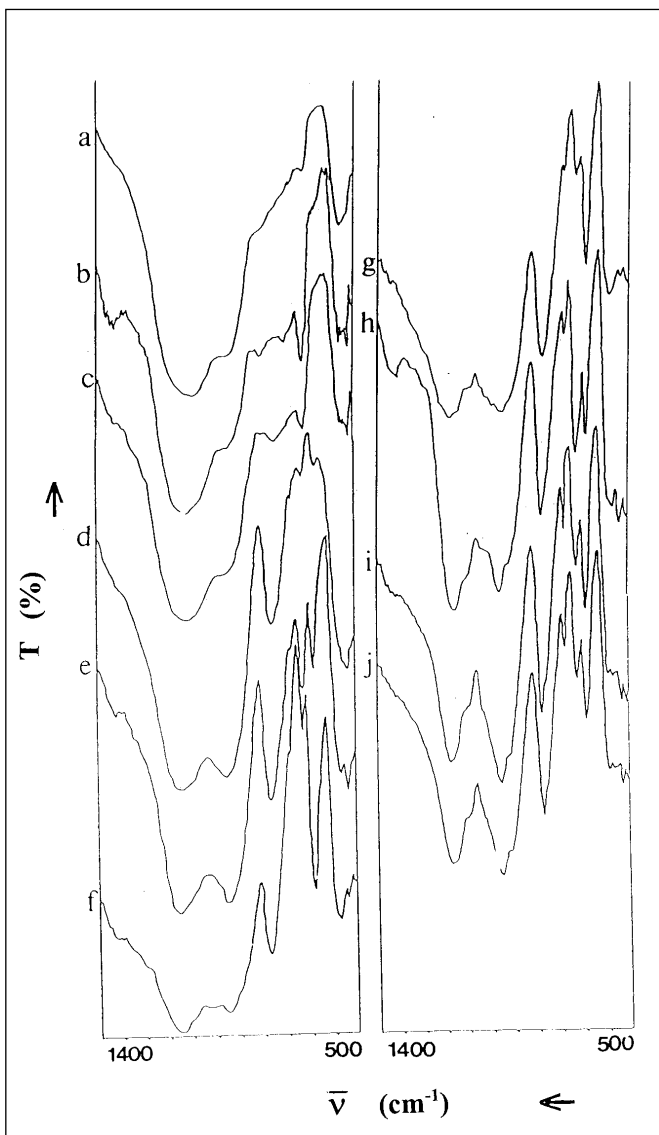


Fig. 2. Evolución de los espectros de infrarrojos con los tratamientos térmicos. Muestras P. a) vidrio, b) P850, c) P900, d) P950, e) P1000, f) P1100, g) P1150, h) P1200, i) P1250, j) P1300.

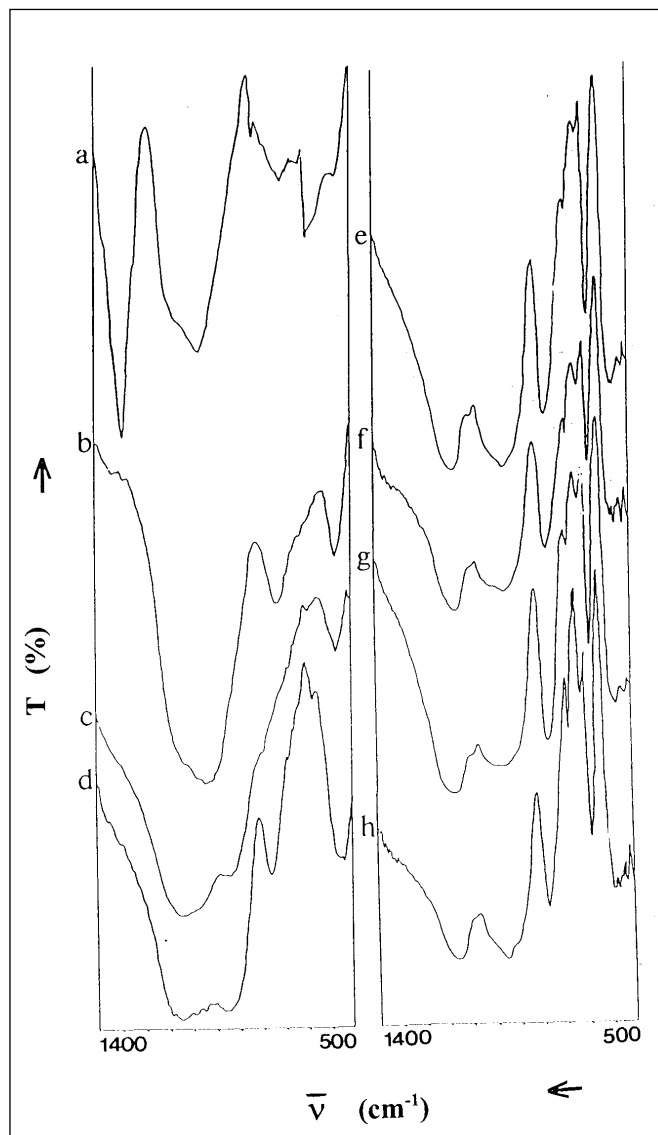


Fig. 3. Evolución de los espectros de infrarrojos con los tratamientos térmicos. Muestras G. a) gel seco, b) gel seco a 500°C/2h, c) G900, d) G950, e) G1000, f) G1100, g) G1150, h) G1200.

y 800 cm^{-1} . La banda a 460 cm^{-1} se atribuye al movimiento simétrico de los átomos de oxígeno dentro del plano que biseca el enlace Si-O-Si (9,14,16), que produce una vibración en modo de torsión de los enlaces $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$, y que es común en los silicatos. Las bandas a 620 y 675 cm^{-1} aparecen en todas las fases estudiadas, aunque en el gel son poco intensas y apenas visibles (hombros), y van aumentando en intensidad con el tratamiento térmico; la primera está asociada a la entrada de átomos de magnesio en coordinación octaédrica (10,14,17) y la segunda a átomos de aluminio en huecos tetraédricos (9,12). La banda centrada en 800 cm^{-1} se suele relacionar con la formación de enlaces Si-O-Si (16) y es poco intensa, además en ambos casos deja de observarse al aumentar la temperatura, posiblemente por la superposición de la banda a 750 cm^{-1} que es intensa.

De estos datos podemos destacar que las diferencias más notables aparte de la presencia de enlaces metal-OH en el gel seco, es la posible presencia de átomos de magnesio en coordinación octaédrica y aluminio en tetraédrica en el caso de los vidrios. Esta posibilidad favorecería la desvitrificación dando pie a una cristalización inicial a menor temperatura que en el caso del gel.

3.2. Secuencia de cristalización

En los resultados obtenidos mediante la difracción de rayos X de las muestras calcinadas se puede apreciar la evolución de las fases cristalinas con el aumento de la temperatura de retención. Un resumen de esta evolución queda reflejado en las Figuras 4, 5 y 6, que se corresponden con las muestras P, V y G respectivamente.

Como puede observarse, la fase mullita aparece en los tres tipos de muestras, aunque con diferente intervalo de metaes-

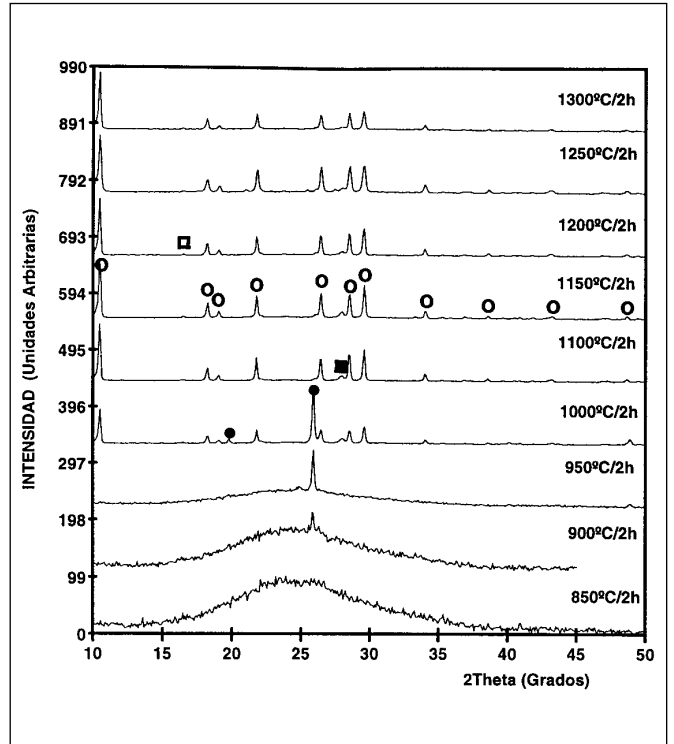


Fig. 5. Secuencia de cristalización en las muestras V con el tratamiento térmico. ○ = α -cordierita, ● = μ -cordierita, □ = mullita, ■ = enstatita.

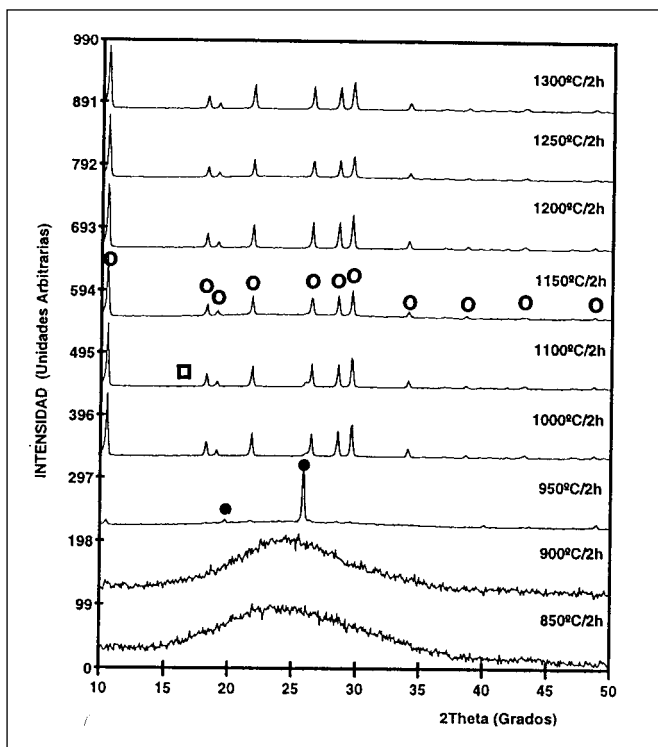


Fig. 4. Secuencia de cristalización en las muestras P con el tratamiento térmico. ○ = α -cordierita, ● = μ -cordierita, □ = mullita, ■ = enstatita.

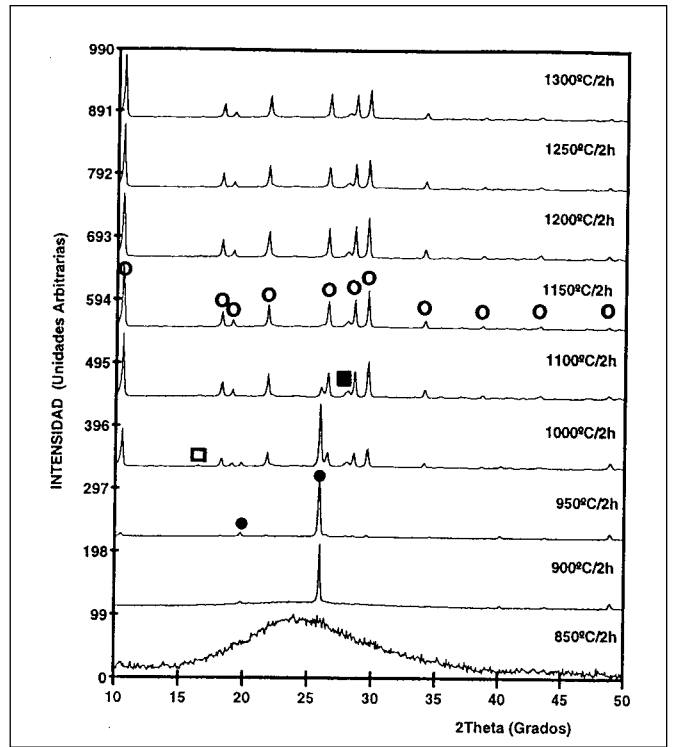


Fig. 6. Secuencia de cristalización en las muestras G con el tratamiento térmico. ○ = α -cordierita, ● = μ -cordierita, □ = mullita.

tabilidad. La enstatita, en cambio, sólo aparece en las fases cristalinas derivadas del vidrio (muestras P y V). Por otra parte, la cristalización inicial de μ -cordierita se produce a menor temperatura en las muestras P y V que en la serie G ; lo cual está de acuerdo con las diferencias apreciadas entre los precursores gel y vidrio. La cantidad cristalizada de μ -cordierita es mayor en la muestra P que en la V confirmando la presencia de mucha mayor interfase vidrio/aire (superficie de la muestra y porosidad) que provoca un número mucho mayor de centros de nucleación superficial.

Los cambios estructurales producidos con los tratamientos térmicos quedan reflejados en los espectros de infrarrojos de las Figuras 2 y 3. Con la aparición de la μ -cordierita, aparecen bandas a 580 y 750 cm^{-1} , además de desdoblarse la banda a 460 cm^{-1} en bandas a 400, 425 y 460 cm^{-1} y la banda a 1050 en dos bandas a 1100 y 955 cm^{-1} (que en el caso del vidrio ya existía). La banda a 580 cm^{-1} suele asociarse a la entrada de magnesio en huecos octaédricos (9) y enlaces Al-O (12), mientras que la banda a 750 cm^{-1} es característica de la cristalización de cordierita, ya que se asocia con la formación de anillos SiO_4 (9,15). El desdoblamiento de la banda centrada en 460 cm^{-1} ha sido atribuido al ordenamiento de los tetraedros de silicio.

La fase α -cordierita cristaliza en todos los casos con el mismo tratamiento térmico, pese a las diferencias en la cristalización de la fase μ -cordierita, lo que apunta hacia una cierta independencia entre la cristalización de ambas fases. Es posible que, aunque toda la μ -cordierita se transforme en α -cordierita, exista una cristalización de α -cordierita directamente desde el vidrio como ya han apuntado diversos autores y han corroborado en presencia de aditivos como el B_2O_3 (4). En principio, teniendo en cuenta que la fase μ cristaliza de forma direccional (desde la superficie hacia el interior), está claro que la fase α derivada de la transformación $\mu \rightarrow \alpha$ y su posterior

crecimiento serán del mismo tipo, mientras que la fase α -cordierita cristalizada directamente a partir del vidrio presentará una cristalización no direccional y por tanto en cualquier punto de la muestra. Las muestras P y G, sobre todo la P, en la que se detecta μ -cordierita a 850°C, presenta una cristalización preferencialmente direccional que impide una posterior densificación de la muestra, por lo que tampoco estará favorecida la cristalización no direccional (en masa) de la fase α -cordierita en estas muestras. Por el contrario, en las muestras V, la densificación que ocurre previamente a la cristalización origina una nucleación en masa de la fase α -cordierita.

En la Tabla II se muestra un resumen de los cambios en las bandas de IR al pasar de los precursores, vidrio o gel, a la α -cordierita.

La cristalización de α -cordierita lleva consigo un nuevo desdoblamiento en la zona de 460 cm^{-1} , dando lugar a otra banda a 480 cm^{-1} además de las anteriores. Además, la banda a 580 cm^{-1} se desplaza hacia menor número de onda, acercándose más a la idea de su relación con los átomos de magnesio en huecos octaédricos. Por otra parte las bandas a 750 y 1100 cm^{-1} se desplazan hacia mayor número de onda quedando aproximadamente a 765 y 1150 cm^{-1} , respectivamente.

3.3. Estudio microestructural

En general, antes de la cristalización de la primera fase cristalina no se observaron morfologías definidas, estando constituidas las muestras P y G por gránulos de tamaño variable.

Por otra parte la cristalización de la μ -cordierita sí presenta una morfología específica ya observada por otros autores. En la muestra P900 (Figura 7) puede observarse la formación de "rosetones" (18) de μ -cordierita que podríamos considerar

TABLA II.
BANDAS PRINCIPALES REGISTRADAS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA PRECURSORES Y FASES CRISTALINAS PRINCIPALES EN EL SISTEMA $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$. TODAS LAS BANDAS ESTÁN EN CM^{-1} . LOS NÚMEROS ROMANOS SOBRE LOS ÁTOMOS INDICAN LA COORDINACIÓN.

GEL	VIDRIO	μ -CORDIERITA	α -CORDIERITA	Origen de banda
		400	400	$\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$
		425	425	$\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$
460	460	460	460	$\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$
			480	$\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$
		580	575	$\text{Mg}^{\text{VI}}\text{-Al-O-M}$
590				$\text{Si}^{\text{IV}}\text{-OH}$
620	620	620	620	Mg^{VI}
675	675	675	675	Al^{IV}
700				$\text{Si}^{\text{IV}}\text{-OH}$
		750	765	anillos SiO_4
825	800			Si-O-Si
	955	955	955	$\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$
1050				$\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$
	1085	1100	1150	$\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$
1380				-OR

como núcleos desarrollados y centros de crecimiento de las dendritas.

En la muestra V1000 (Figura 8) se detecta claramente un frente de crecimiento de μ -cordierita en forma de dendritas (19,20,21) desde la superficie del vidrio hacia el interior, ya que, debido a la mayor densificación en el interior de la muestra, el número de centros de nucleación superficial (huecos) en la zona interior es despreciable frente a la superficie exterior. En la Figura 9 se aprecia un detalle de una dendrita ampliada, donde se observa su estructura particulada. También se observaron dendritas de μ -cordierita en las muestras P, pero no en las G, lo cual podría explicarse por el menor intervalo de estabilidad de estos cristales en las muestras derivadas del gel precursor. Sin embargo, las dendritas de las muestras P no se encontraron mostrando frentes de cristalización, sino de forma aislada y por el interior del vidrio. Este hecho se explica por la presencia de huecos en el interior de estas muestras que provocan un número mucho mayor de centros de nucleación superficial (aunque sea en el interior de la muestra), y por tanto una cristalización de mayor cantidad de μ -cordierita, aunque en orientaciones diferentes. Hay que resaltar que al hablar de cristalización superficial nos estamos refiriendo a crecimientos desde las interfases muestra/aire ya sea en la superficie exterior o en las numerosas superficies de interfase provocadas por los huecos originados en la preparación de las muestras (sobre todo muestras G y P) y que impiden o dificultan la densificación. También es importante resaltar que la fase μ -cordierita sólo cristaliza de esta forma, esto es, mediante un mecanismo de cristalización superficial.

La morfología de la α -cordierita presentó claros frentes de crecimiento, de nuevo, sólo en las muestra V. La primera microestructura detectada con la cristalización de la cordierita hexagonal consta de pequeñas partículas aciculares (18) de diámetro de base inferior a $1\ \mu\text{m}$ que, en las muestras G y P parecen estar orientadas al azar, incluso formando redes, y en el caso de las muestras V están totalmente orientadas formando claramente frentes de cristalización (Figura 10). La orientación de estas partículas permite que, debido a la proximidad entre ellas, se unan formando un crecimiento en escamas (Figura 11). Una vez formadas las escamas de forma alargada, éstas van engrosando su tamaño y homogeneizándose, dando

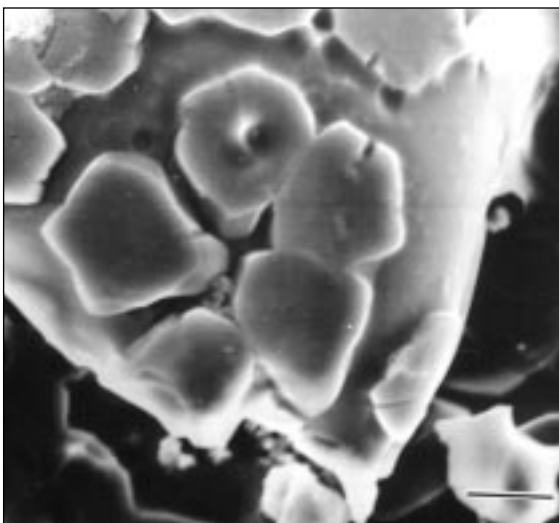


Fig. 7. Micrografía de MEB de la muestra P900. Barra = $2\ \mu\text{m}$.

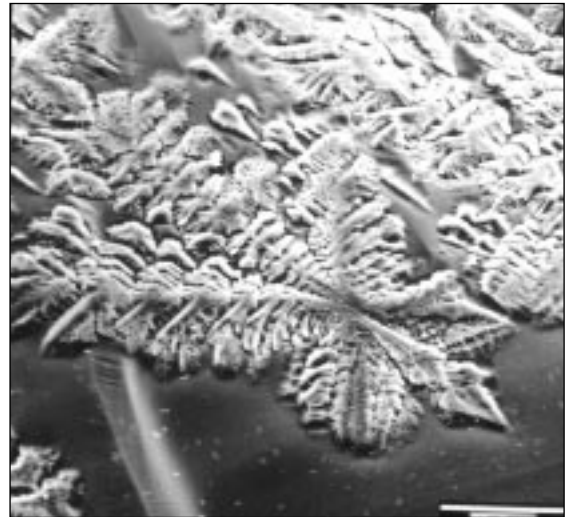


Fig. 8. Micrografía de MEB de la muestra V1000. Barra = $25\ \mu\text{m}$.

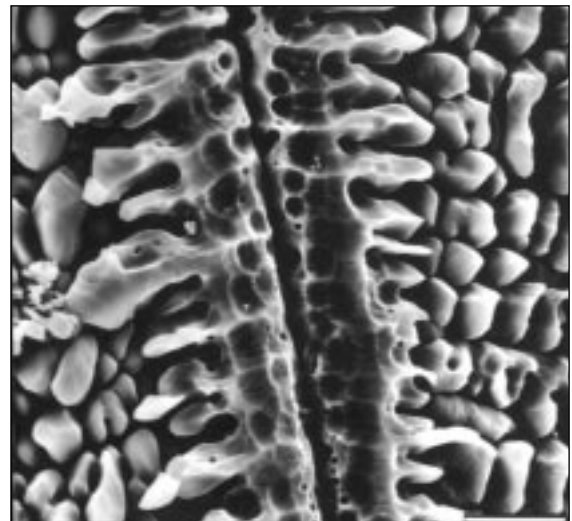


Fig. 8. Micrografía de MEB de la muestra V1000. Barra = $25\ \mu\text{m}$.



Fig. 10. Micrografía de MEB de la muestra V1200. Barra = $10\ \mu\text{m}$.

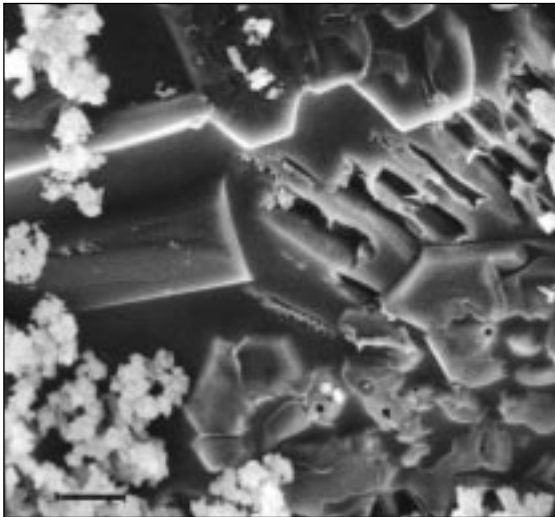


Fig. 11. Micrografía de MEB de la muestra V1100. Barra = 10 μm .

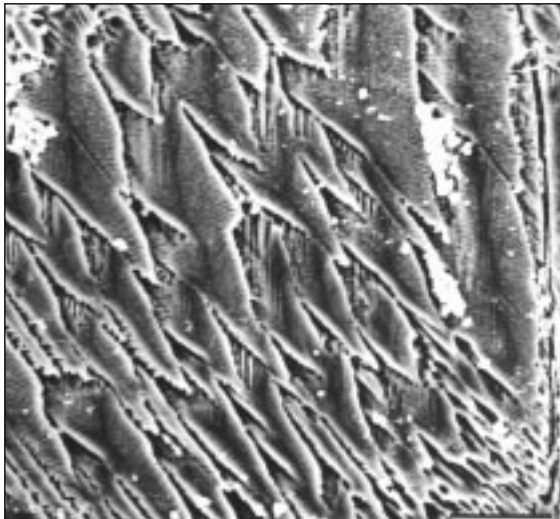


Fig. 12. Micrografía de MEB de la muestra M1300. Barra = 2.5 μm .

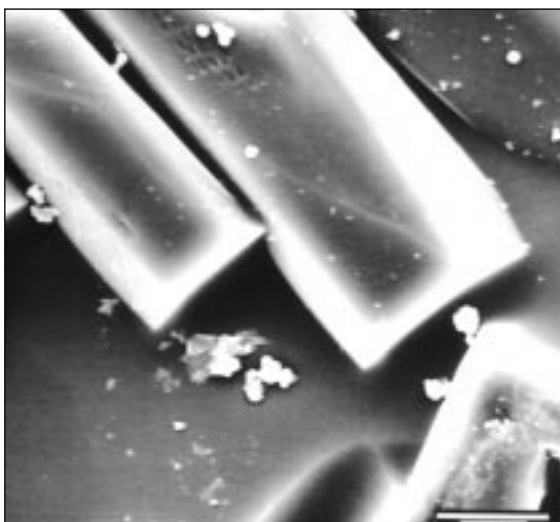


Fig. 13. Micrografía de MEB de la muestra V1300. Barra = 2.5 μm .

como resultado los prismas hexagonales que podemos ver en la Figura 12 distribuidos de forma aleatoria (muestra P1300), y orientados en un mismo sentido en las Figuras 13 (vista lateral) y 14 (vista superior) que corresponden a la muestra V1300. El hecho de que en las muestras V todas estas morfologías presenten una orientación en frentes de cristalización y en las muestras P y G estén dispuestas de forma totalmente aleatoria, podría ser explicado teniendo en cuenta que las muestras V presentan una cristalización de α -cordierita preferencialmente en masa, es decir, directamente desde el vidrio, debido a la menor cristalización de μ -cordierita provocada por la existencia de menor superficie de interfase vidrio/aire, con lo que la cantidad de α -cordierita producida en la transformación $\mu \rightarrow \alpha$ también será menor. Este hecho estará favorecido en estas muestras densificadas a diferencia de las muestras G y P, donde, aunque se prensó el polvo para obtener una alta compactación y favorecer la densificación, los huecos interiores (poros) deben ser abundantes y actuarían como centros de nucleación superficial, además de frenar posibles frentes de crecimiento, dando como resultado una cristalización preferencial de superficie y con orientaciones no direccionales.

Según se trate de un mecanismo de cristalización amorfo $\rightarrow \mu$ -cordierita $\rightarrow \alpha$ -cordierita o directamente amorfo $\rightarrow \alpha$ -cordierita existe una diferencia en los primeros estadios de la formación microestructural. En el primer caso tendríamos como origen de la cristalización la formación de núcleos en forma de "rosetones" de μ -cordierita en la superficie exterior o en las interfases huecos/vidrio, seguido de un crecimiento dendrítico de esta fase (en forma de frentes de dendritas si es desde la superficie exterior del vidrio) que se transformaría en α -cordierita perdiendo paulatinamente su morfología, transformándose las ramas de las dendritas en partículas aciculares de α -cordierita; estas partículas aciculares van engrosando y uniéndose para formar morfologías escamosas que, por densificación, acaban transformándose en prismas hexagonales. En el caso de una cristalización directa amorfo $\rightarrow \alpha$ -cordierita, la cristalización comienza con la formación de núcleos esferulíticos en el interior del vidrio que se unen formando partículas aciculares similares a las antes mencionadas; los pasos siguientes son los mismos que los ya citados para finalizar con una morfología prismática hexagonal.

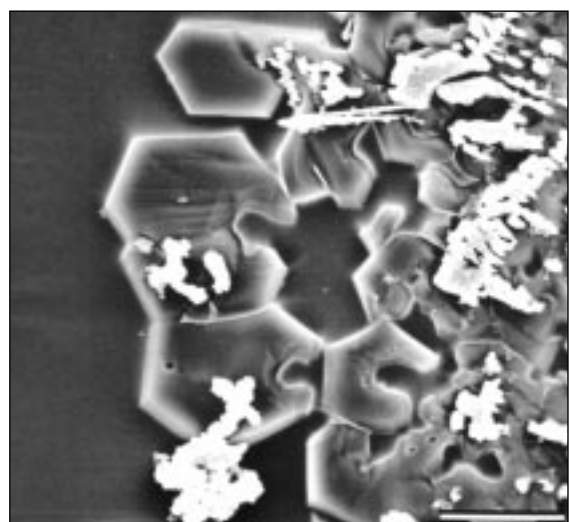


Fig. 14. Micrografía de MEB de la muestra V1300. Barra = 5 μm .

4. CONCLUSIONES

A partir de precursores con estequiometría de cordierita, $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, preparados mediante fusión de una mezcla vitrificable o gelificación de TEOS y sales de magnesio y aluminio, se ha seguido la secuencia de reacciones que conducen a la formación de α -cordierita (forma hexagonal) y su evolución microestructural asociada. De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente :

- La presencia de fases cristalinas secundarias, mullita y ensatita, tras la calcinación de las muestras vítreas indican que la homogeneidad química de los geles precursores de cordierita es mayor que la de los vidrios.
- En el gel seco, la presencia de átomos de aluminio en coordinación tetraédrica es menor que en el vidrio. Esta puede ser la causa de la ralentización en la cristalización de la fase metaestable μ -cordierita de la muestra G con respecto al vidrio. Este hecho podría favorecer la densificación en el gel con respecto al vidrio en polvo (muestra P) al retardarse la cristalización superficial.
- La morfología final de las fases cordieríticas parece clara. La μ -cordierita presenta una microestructura dendrítica que ya había sido observada por otros autores. La α -cordierita, antes de su transformación a cordierita ortorrómbica tiene una morfología prismática hexagonal muy espectacular, de la cual no se había presentado información en la bibliografía, excepto unas imágenes de microscopio óptico de Watanabe *et al.* (1).
- El frente de cristalización de μ -cordierita comienza preferentemente en la superficie creciendo hacia el interior de la región amorfa. Se trata pues de una cristalización mayoritariamente superficial.

AGRADECIMIENTOS :

Los autores agradecen la financiación de este proyecto a cargo del IMPIVA y la empresa cerámica SALONI S.A. (San Juan de Moró, Castellón).

BIBLIOGRAFÍA

1. K. Watanabe, E. A. Giess, W. Shafer. "The crystallization mechanism of high-cordierite". *J. Mat. Sci.*, **20**, 508-515 (1985).
2. M. Awano, H. Tagaki, Y. Kuwahara. "Grinding effects on the synthesis and sintering of cordierite". *J. Amer. Ceram. Soc.*, **75** (9), 2535-2540 (1992).
3. M. Hirano, H. Inada. "Preparation and characterization of cordierite-zirconia composites from co-precipitated powder". *J. Mat. Sci.*, **28**, 74-78 (1993).
4. S. H. Knickerbocker, A. H. Kumar, L. W. Herron. "Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging". *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **72** (1), 90-95 (1993).
5. M. I. Budd. "Sintering and crystallization of a glass powder in the MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ system". *J. Mat. Sci.*, **28**, 1007-1014 (1993).
6. K. Hayashi, H. Sugiyama, Y. Okamoto, T. Nishikawa. "Fabrication of porous glass-ceramics by densification and crystallization of glass compacts", pp 201-203 en XVI Congreso Internacional del Vidrio, Vol. 5, Madrid (España), 1992. Ed. S. E. de Cerámica y Vidrio, Madrid (España), 1992.
7. A. Dager, A. Lecomte, H. Vesteghem, R. Guinebreteire, P. Fargeot. "Small-angle X-ray scattering study of cordierite sol-gel synthesis". *J. Appl. Cryst.*, **24**, 765-770 (1991).
8. M. Sales, J. Alarcón. "Crystallization of sol-gel derived glass-ceramic powders in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system". *J. Mat. Sci.*, **29**, 5153-5157 (1994).
9. M. Sales, J. Alarcón. "Crystallization of sol-gel derived glass-ceramic powders in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system. Part II : cordierite". *J. Mat. Sci.*, **30**, 2341-2347 (1995).
10. M. Sales, J. Alarcón. "Synthesis and phase transformation of cordierite gels". Comunicación privada (1994).
11. M. Okuyama, T. Fukui, C. Sakurai. "Phase transformation and mechanical properties of B₂O₃-doped cordierite derived from complex-alcoxide". *J. Mat. Sci.*, **28**, 4465-4470 (1993).
12. M. Nogami, S. Ogawa, K. Nagasaka. "Preparation of cordierite glass by the sol-gel process". *J. Mat. Sci.*, **24**, 4339-4342 (1989).
13. B. C. Lim, H. M. Jang. "Crystallization kinetics and phase transformation characteristics in seeded monophasic cordierite gel". *J. Mat. Res.*, **6** (11), 2427-2433 (1991).
14. K. Langer, W. Schreyer. "Infrared and powder X-ray diffraction studies on the polymorphism of cordierite". *Amer. Miner.*, **54**, 1442-1457 (1969).
15. G. H. Beall, B. R. Karstetter, H. L. Rittler. "Crystallization and chemical strengthening of stuffed b-quartz glass-ceramics". *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50** (4), 181-190 (1967).
16. B. N. Roy. "Infrared spectroscopy of lead and alkaline-earth aluminosilicate glasses". *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73** (4), 846-855 (1990).
17. K. Watanabe, E. A. Giess. "Crystallization kinetics of high-cordierite glass". *J. Non-Cryst. Sol.*, **169**, 306-310 (1994).
18. I. Szabo, W. Pannhorst, M. Rappensberger. "Investigation on the effect of surface treatment and annealing on the surface crystallization of the MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass", pp 119-124 en XVI Congreso Internacional del Vidrio, Vol. 5, Madrid (España), 1992. Ed. S. E. de Cerámica y Vidrio, Madrid (España), 1992.
19. R. Chaim, A. H. Heuer. "Crystallization in a barium-containing magnesium aluminosilicate glass-ceramic". *J. Amer. Ceram. Soc.*, **75** (6), 1512-1521 (1992).
20. M. D. Glendenning, W. E. Lee. "Microstructural development on crystallizing hot-pressed pellets of cordierite melt-derived glass". *J. Amer. Ceram. Soc.*, **79** (3), 705-713 (1996).
21. P. F. James. "Glassceramics : new compositions and uses". *J. Non-Cryst. Sol.*, **181**, 1-15 (1995).

Recibido: 10-6-97

Aceptado: 12-12-98