

Cristalización de Cordierita en vidrios derivados del sistema cuaternario $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Influencia de la composición del vidrio

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

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Valencia. C/. Dr. Moliner, 50. 46100 Burjasot. Valencia.

Se ha estudiado el efecto del calcio en la cristalización de cordierita para la obtención de un material vitrocerámico dentro del sistema cuaternario $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Con este objetivo se han seleccionado seis composiciones dentro del campo primario de cristalización de la cordierita y se han obtenido por fusión sus correspondientes vidrios. Se han analizado las muestras obtenidas tras un tratamiento térmico en tres etapas (transformación vítrea, nucleación y crecimiento) por difracción de rayos-X (DRX), así como las microestructuras correspondientes a las fases cristalinas obtenidas, por microscopía electrónica de barrido (MEB). Las microestructuras fueron asociadas a los materiales cristalizados con la ayuda del microanálisis de dispersión de energías de rayos X (DEX). La cantidad de CaO en los vidrios está directamente relacionada con la cristalización de anortita, sugiriendo la gran cantidad de anortita cristalizada en relación al bajo contenido en CaO de los vidrios originales, la formación de una solución sólida de anortita ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)-diopsido ($\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), lo cual fue corroborado también mediante MEB/DEX. A la temperatura de crecimiento, casi todas las muestras habían cristalizado parcialmente cordierita, ya sea como fase mayoritaria o como fase secundaria. La microestructura de la anortita se mostró muy particulada en forma de esferulitos de un diámetro próximo a los 500 nm, mientras la cordierita mostró morfologías dispares, desde núcleos de cristalización cuasi-esferulíticos (rosetones) de m-cordierita por cristalización directa desde el vidrio a dendritas densificadas procedentes de la transformación de μ -cordierita a α -cordierita, detectándose finalmente bloques homogéneos de α -cordierita de tamaños superiores a $10\times 10\ \mu\text{m}^2$.

Palabras clave: cordierita, anortita, vitrocerámicos, microestructura.

Cordierite crystallization in glasses derived from the $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ quaternary system. Influence of the glass composition.

It has been studied the calcium effect on the crystallization of cordierite for obtaining a glassceramic material into the $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ quaternary system. With this propose it has been selected six compositions into de cordierite primary field of crystallization and obtained the original glasses. The obtained samples have been analysed after a thermal treatment in three steps (glass transformation, nucleation and growth) by X-ray diffraction (XRD). The composition of phases in microstructures have been analysed by scanning electron microscopy (SEM). The microstructures have been related with the crystalline phases by energy dispersive X-ray microanalysis (EDX). The amount of CaO in glasses is directly related with the anorthite crystallization, suggesting that the great amount of crystallized anorthite in relation with the low amount of CaO in the original glasses is due to the formation of one anorthite-diopside solid solution, what was tested by EDX. At growth temperature almost every samples partly crystallized, as primary or secondary cordierite phase. The anorthite microstructure was very particulated in spherulites forms of radius near to 250 nm, while the cordierite phase showed different morphologies, from almost-spherulitic crystallization nucleus ("rosettes") of μ -cordierite for direct crystallization from glass, to dense dendrites coming from $\mu \rightarrow \alpha$ transformation. Finally it can be found homogeneous blocks of α -cordierite with dimension of $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$.

Key Words: cordierite, anorthite, glass ceramics, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

Desde el desarrollo de los primeros materiales vitrocerámicos por Stookey en la década de los 50, se han realizado importantes esfuerzos en investigar este tipo de materiales, ya que pueden aportar importantes mejoras en las propiedades físicas respecto a los vidrios de que se obtienen.

Aunque las posibilidades de cristalización controlada se extienden a una gran cantidad de sistemas multicomponentes, en los que se pueden cristalizar diferentes fases cristalinas, existe un notable interés en los sistemas multicomponentes conteniendo SiO_2 y Al_2O_3 como componentes principales, y en

los que la fase cristalina mayoritaria sea un silicato, tal como: diópsido, cordierita, etc...

Entre las aportaciones a los productos vitrocerámicos basados en diopsido cabe destacar las realizadas por Rogers y col. (1), que han desarrollado un producto vitrocerámico con una notable resistencia a la abrasión a partir de materias primas de subproductos industriales.

Los vitrocerámicos basados en cordierita han sido considerados por diferentes autores. El principal problema de los sistemas basados en cordierita reside en la dificultad de obtener

TABLA I:
COMPOSICIONES SELECCIONADAS EN % DE ÓXIDOS. SE INCLUYEN TAMBIÉN LAS COMPOSICIONES DE LAS FASES CORDIERITA, ANORTITA Y DIOPSIDO.

OXIDO	A2	A3	A4	A5	A10	A11	CORD.	ANOR.	DIOPS.
SiO ₂	56.3	63	62	63	55	55	51.4	43.2	55.6
Al ₂ O ₃	25	22	21	19	25	25	34.9	36.7	
MgO	10	10	10	10	15	18	13.7		18.5
CaO	8.7	5	7	8	5	2		18.4	25.9

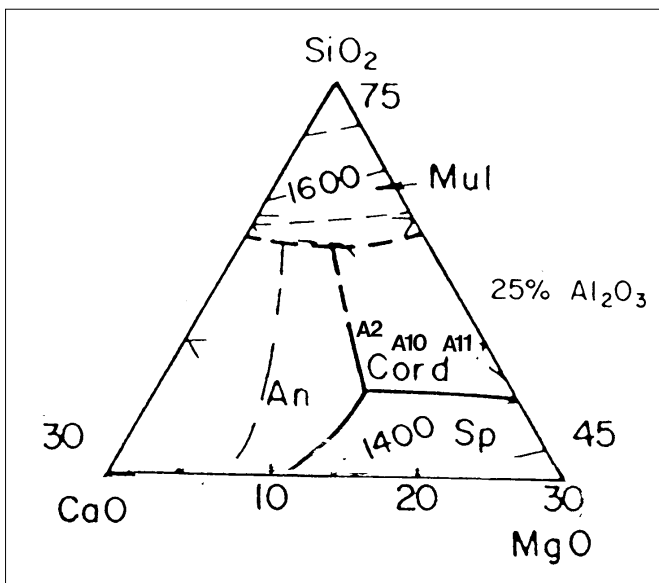
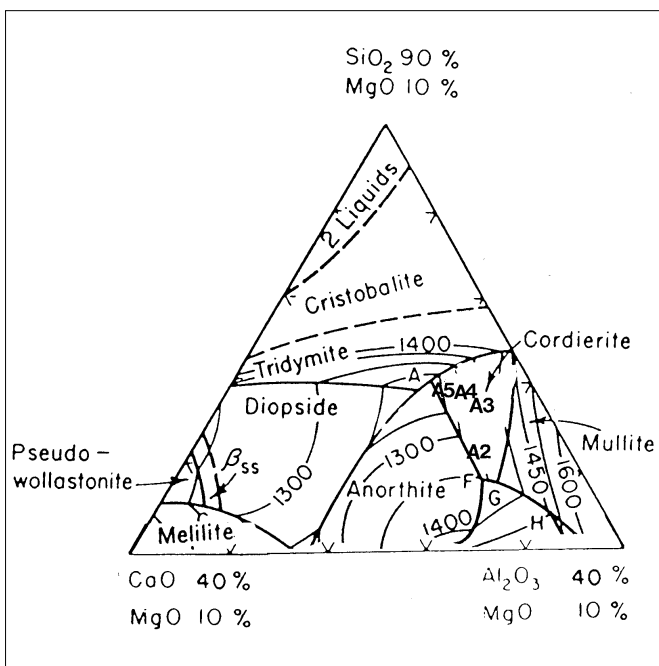


Figura 1: Diagramas de fases del sistema cuaternario $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ para composiciones constantes de uno de los óxidos, donde se indican las diferentes composiciones seleccionadas. a) Sección del diagrama cuaternario con composición constante de MgO (10% en peso). b) Sección del diagrama cuaternario con composición constante de Al₂O₃ (25% en peso).

un material densificado previamente a la cristalización superficial de la fase m-cordierita durante el procesado térmico. Con el objetivo de facilitar la densificación del vidrio antes de su cristalización se ha estudiado el efecto de diferentes aditivos a vidrios de sistemas basados en cordierita. Así se han utilizado aditivos que permitan disminuir la viscosidad de la fase líquida, tales como B₂O₃ (2-10), P₂O₅ (2, 7, 8, 9), CaO (11-19), etc., o fundentes, es decir, aditivos que permitan la disminución de las temperaturas de fusión y densificación, además de facilitar la cristalización a temperaturas inferiores de las habituales, tales como K₂O o Na₂O (12, 20, 21). También se ha estudiado el efecto de agentes nucleantes como TiO₂ o ZrO₂ (4, 16, 17, 22-27), que favorecen la cristalización en masa frente a la cristalización superficial que es la principal causante de productos de cordierita poco densificados, así como las variables de procesado - velocidad y tiempo de nucleación y crecimiento- en la cristalización.

Son de especial interés, por su potencial aplicación a diversos productos industriales, los resultados obtenidos por diversos autores sobre aspectos tecnológicamente importantes del procesado térmico de vidrios del sistema cuaternario $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (11, 14, 15, 17, 19, 28-33). No obstante, todavía se tiene poca información sobre el efecto que el CaO tiene sobre aspectos básicos de la reactividad de los vidrios.

Este trabajo se centra en el efecto del CaO en la cristalización de cordierita. Para ello se han preparado composiciones con diferentes contenidos de CaO en el campo primario de cristalización de la cordierita en este sistema y se ha seguido la evolución microestructural asociada a la cristalización para diferentes composiciones en el sistema cuaternario, que determinará finalmente las propiedades del producto vitrocerámico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Composiciones seleccionadas

Se prepararon vidrios de composiciones variables dentro siempre del campo primario de cristalización de cordierita en el sistema cuaternario antes citado. En la Figura 1 se puede observar la posición de las distintas composiciones elegidas en los diagramas de fases de este sistema. La Tabla I resume estas composiciones tomadas en % en peso de los diferentes óxidos. Las composiciones A2, A4, y A5, por su mayor contenido en CaO, están muy próximas al campo primario de cristalización de la anortita, mientras que las composiciones A10 y A11 presentan una mayor cantidad de MgO y son más deficitarias en CaO con respecto al resto de composiciones. Estas diferencias permitirán estudiar e intentar establecer el efecto del CaO en la cristalización de cordierita, además de las posibles fases secundarias derivadas de los vidrios originales.

2.2. Preparación de los vidrios originales

Los reactivos utilizados para la obtención de los vidrios fueron CaCO₃ (Panreac) como precursor del CaO, MgCO₃ (Panreac) como precursor del MgO, Al₂O₃ (Aldrich) y SiO₂ como cuarzo SE-8.

El proceso de obtención de los distintos vidrios fue idéntico en todos los casos. Las materias primas en polvo fueron mezcladas en las cantidades necesarias en un mortero de alúmina, siendo homogeneizada la mezcla con agua, secada en una estufa a 100°C y remolturada una vez seca, obteniéndose un

polvo fino. Este polvo se introdujo en un crisol (también de alúmina), utilizándose para la fusión un horno de gas (butano, aire y O_2), donde la temperatura fue aumentada con una velocidad de calentamiento aproximada de $10^\circ C/min$ hasta una temperatura de retención de $1600^\circ C$ o superior, donde se mantuvo dos horas, obteniéndose vidrios aparentemente homogéneos con pocas burbujas tras aplicar un enfriamiento brusco mediante el volcado del crisol a un recipiente con agua fría (quenching).

En la Tabla II se recogen las temperaturas de fusión aproximadas para cada composición. Cabe resaltar que la temperatura máxima del horno se mantuvo un mínimo de $200^\circ C$ por encima de la temperatura de fusión de los vidrios para asegurar la fluidez y por tanto la homogeneización completa de los fundidos.

2.3. Tratamientos térmicos

Los vidrios obtenidos fueron molidos en morteros de alúmina hasta un tamaño de partícula inferior a $20 \mu m$.

Las muestras, para su posterior calcinación, se prepararon prensando el polvo en forma de pastillas cilíndricas de una altura aproximada de 3 mm y un diámetro de 1 cm.

Los tratamientos térmicos aplicados se desarrollaron en tres etapas consecutivas. Se hicieron tres retenciones a 750 , 900 y $1100^\circ C$ de tres horas cada una, correspondiendo estas temperaturas a las de transformación vítrea, nucleación y crecimiento respectivamente. La velocidad de calentamiento fue en todos los casos de $10^\circ C/min$.

Para realizar estas calcinaciones se utilizó un horno eléctrico tubular programable Gallur de temperatura máxima $1400^\circ C$.

2.4. Técnicas de caracterización

Con el fin de observar la secuencia de cristalización de cada muestra con las diferentes temperaturas se utilizó la técnica de difracción de rayos-X (DRX) de muestras en polvo, empleán-

TABLA II:
TEMPERATURAS APROXIMADAS DE FUSIÓN DE LOS VIDRIOS SELECCIONADOS.

	A2	A3	A4	A5	A10	A11
Tf ($^\circ C$)	1350	1360	1300	1250	1350	1400

TABLA III:
RESUMEN DE FASES CRISTALIZADAS EN LOS VIDRIOS SEGÚN LA TEMPERATURA DE RETENCIÓN. ENTRE PARÉNTESIS ESTÁ LA RELACIÓN ENTRE EL NÚMERO DE CUENTAS DEL PICO MÁS INTENSO DE LA FASE SECUNDARIA CON RESPECTO AL DE LA FASE CRISTALINA PRINCIPAL.

COMPOSICIÓN	TEMPERATURA DE RETENCIÓN ($^\circ C$)	FASE PRINCIPAL	FASE SECUNDARIA
A2	900	ANORTITA	μ -CORDIERITA (50%)
	1100	ANORTITA	α -CORDIERITA (18%) CRISTOBALITA (12%)
A3	900	μ -CORDIERITA	
	1100	CRISTOBALITA	ANORTITA (90%) α -CORDIERITA (67%) μ -CORDIERITA (33%)
A4	900	ANORTITA	
	1100	CRISTOBALITA	ANORTITA (96%) α -CORDIERITA (25%)
A5	900	ANORTITA	
	1100	ANORTITA	
A10	900	μ -CORDIERITA	ANORTITA (90%)
	1100	α -CORDIERITA	ANORTITA (92%) CRISTOBALITA (33%) μ -CORDIERITA (11%)
A11	900	α -CORDIERITA	ANORTITA (55%) μ -CORDIERITA (40%) CRISTOBALITA (33%)
	1100	α -CORDIERITA	ANORTITA (35%)

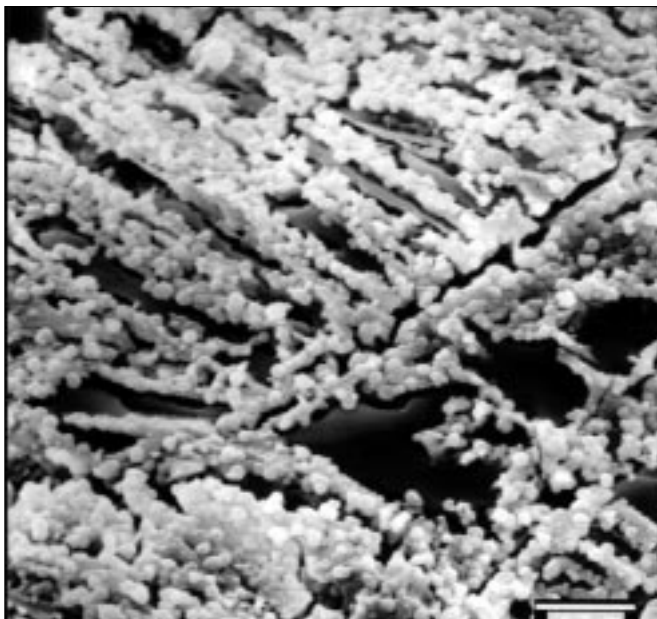


Fig. 2: Micrografía de MEB correspondiente a la muestra A10 a $1100^\circ C/3h$. Barra = $2.5 \mu m$.

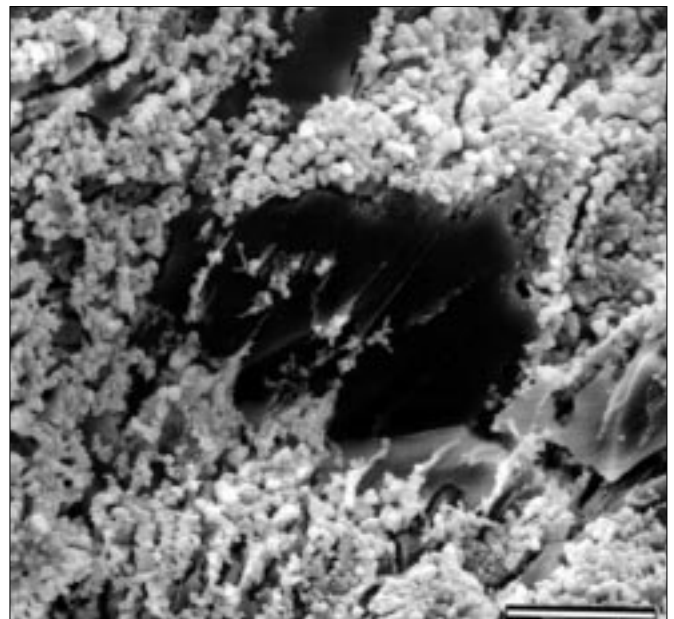


Fig. 3: Micrografía de MEB correspondiente a la muestra A10 a $1100^\circ C/3h$. Barra = $5 \mu m$.

dose un difractor Siemens, modelo D-500, equipado con un monocromador de grafito. Las ventanas de divergencia utilizadas en el experimento fueron de 1° , mientras que las de dispersión y recepción fueron de 1 y 0.05° respectivamente. Las muestras en polvo se obtuvieron molturando las pastillas calcinadas en morteros de ágata hasta un tamaño inferior a $20 \mu\text{m}$. El posterior tratamiento de los resultados obtenidos se realizó mediante los programas EVA y DRXWIN 1.3c.

La evolución microestructural de las fases cristalinas desarrolladas se siguió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Fragmentos de las pastillas calcinadas fueron atacados con HF al 10% durante 30-40 s y lavadas posteriormente con H_2O . Las muestras atacadas se sombreadon con una capa de oro/paladio. La microestructura de las muestras se examinó con un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo Hitachi, modelo S-4100, con un voltaje de aceleración de 10 kV. El tratamiento de las imágenes obtenidas se realizó mediante el programa EMIP 3.0.

Para identificar las diferentes microestructuras observadas y asignarlas a las fases cristalinas detectadas por DRX se hizo uso también del microanálisis por dispersión de energías de rayos X (DEX), utilizándose un microscopio electrónico de barrido Jeol, modelo JSM-6300 operando a 20 kV y equipado con un espectrómetro de DEX Oxford, modelo Pentafet. Las muestras se prepararon puliendo los fragmentos de las pastillas atacadas con papeles de SiC cada vez más finos de forma sucesiva para asegurar una superficie lo más plana posible. Previamente a la adquisición del espectro de rayos-X, las muestras se cubrieron con una fina capa de carbon por evaporación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Secuencia de cristalización

Las fases cristalizadas en función de la composición y de la temperatura del tratamiento térmico quedan resumidas en la Tabla III.

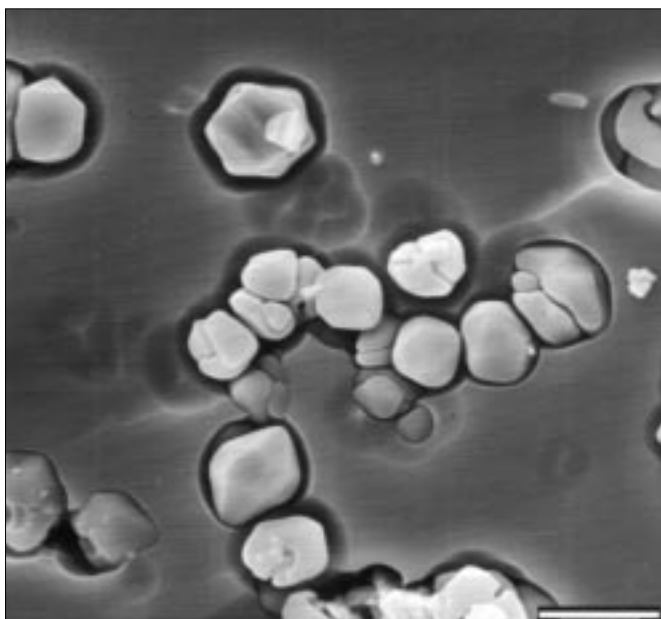


Fig. 4: Micrografía de MEB correspondiente a la muestra A3 a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$. Barra = $2.5 \mu\text{m}$.

A la temperatura de transformación vítrea, como cabría esperar, no se ha producido aún desvitrificación alguna. A la temperatura de nucleación, en cambio, aparecen las primeras fases cristalinas estables o metaestables, dependiendo de cada muestra. Cuando la temperatura es de 1100°C , la cristalización es ya notable en todas las muestras.

Es destacable reseñar que las composiciones A2, A4 y A5 presentan como fase mayoritaria a 900°C y 1100°C la anortita, (en la A5 a 1100°C , aunque la cristobalita sea la fase mayoritaria, la anortita está prácticamente en la misma cantidad), mientras que las composiciones A3, A10 y A11 cristalizan más cantidad de cordierita siguiendo la secuencia esperada m-cordierita α -cordierita. Tan sólo la muestra A5 no presentó indicios de cristalización de cordierita a la temperatura de crecimiento. Aquellas muestras que presentaron anortita como fase mayoritaria a 900°C también lo hicieron a 1100°C y además en cantidades muy superiores a lo esperado de una anortita estequiométrica dependiente de las bajas cantidades relativas de CaO en los vidrios de partida; ésto, junto con la presencia de anortita en todas las muestras calcinadas a 1100°C , ya sea como fase mayoritaria o como fase secundaria, podría sugerir la presencia de una solución sólida de anortita-diopsido ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), altamente estable en el sistema cuaternario $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (32, 33), lo cual puede verse favorecido por la deficiente cantidad de alúmina en los vidrios originales y la ausencia de ésta en la fase diopsido.

3.2. Microestructuras

Por microscopía electrónica de barrido se han podido observar las microestructuras tanto de la anortita como de la cordierita en los materiales aquí obtenidos.

La anortita muestra una morfología particulada en forma de pequeños esferulitos que cristalizan en el vidrio y en las interfases cordierita-vidrio. Así, en la Figura 2 se pueden observar este tipo de partículas de anortita en los huecos interdendríticos de una dendrita transformada a α -cordierita. En la Figura 3 se observa la misma microestructura alrededor de un bloque

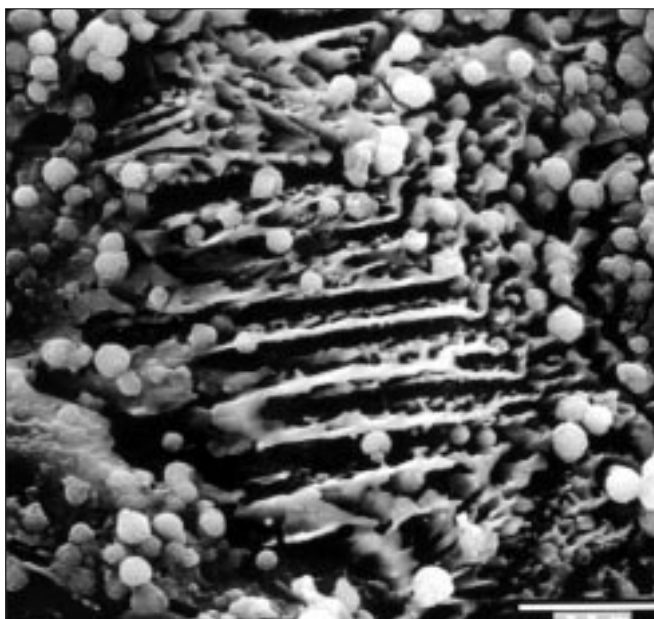


Fig. 5: Micrografía de MEB correspondiente a la muestra A3 a $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$. Barra = $2.5 \mu\text{m}$.

homogéneo de cordierita.

La morfología observada para la α -cordierita es diversa. Por una parte, se han observado dendritas de μ -cordierita en fase de transformación a α -cordierita, como en la Figura 5, donde se aprecian ramas orientadas de α -cordierita procedentes de dendritas de μ -cordierita. También aparece cordierita en forma de bloques de contraste más oscuro con las zonas particuladas de anortita (Figura 3), que deben producirse con el crecimiento de los restos de las dendritas de forma tridimensional y la unión de las ramas más próximas formando microestructuras compactas. No hay que olvidar que, aunque la cordierita, como apuntan diversos autores, puede cristalizar directamente desde el vidrio o en superficie al transformarse la fase μ en α ; en este caso, al partir de polvo prensado, los huecos que quedan en el interior de las pastillas favorecerán la cristalización en superficie al crear en estos huecos infinitos núcleos de cristalización. Este hecho se observa precisamente en la Figura 4, donde se aprecian múltiples núcleos de cristalización esferulíticos de 2-3 μm , (tamaño superior a las partículas esferulíticas de anortita), de m -cordierita en la superficie de un fragmento de pastilla de la muestra A3 tratada a 900 °C durante 3 horas. Por tanto, es de suponer que la gran mayoría de la cordierita cristalizada es consecuencia de la transformación $\mu \rightarrow \alpha$ -cordierita. La presencia de cordierita en forma de partículas aciculares orientadas en un mismo sentido (Figura 5) podría explicarse considerando estas partículas como una consecuencia de la transformación de las ramas de las dendritas de μ -cordierita correspondientes a una cristalización superficial preferente dato que está de acuerdo con los resultados previos obtenidos sobre la cristalización de precursores estequiométricos de cordierita (34). En la Figura 6 también se aprecia la nucleación esferulítica de μ -cordierita en un bloque vítreo por uno de sus lados.

En este caso, a diferencia de sistemas ternarios estequiométricos de cordierita, la cristalización de anortita puede producirse mediante dos mecanismos diferentes: a) Separación de fases líquidas durante la fusión del vidrio, que dará lugar a dos fases, una fase rica en CaO y otra en MgO, donde con posteriores tratamientos térmicos cristalizarán anortita y cordierita

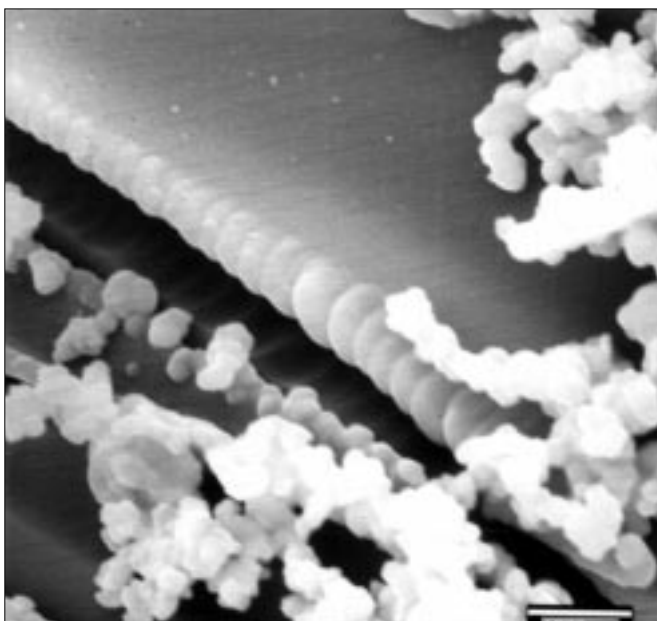
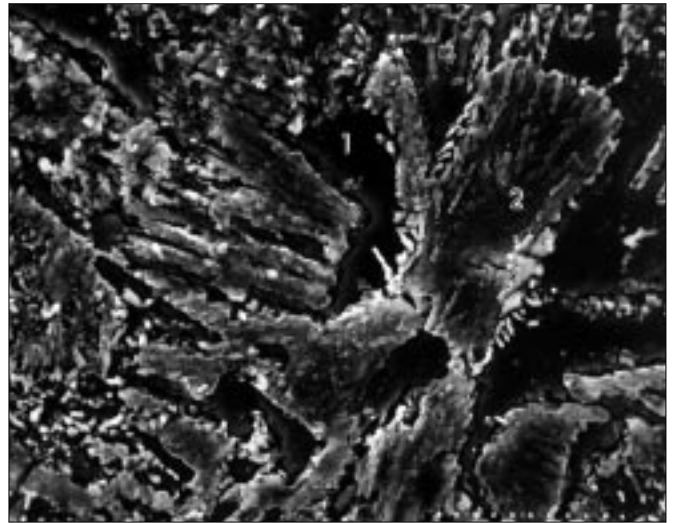
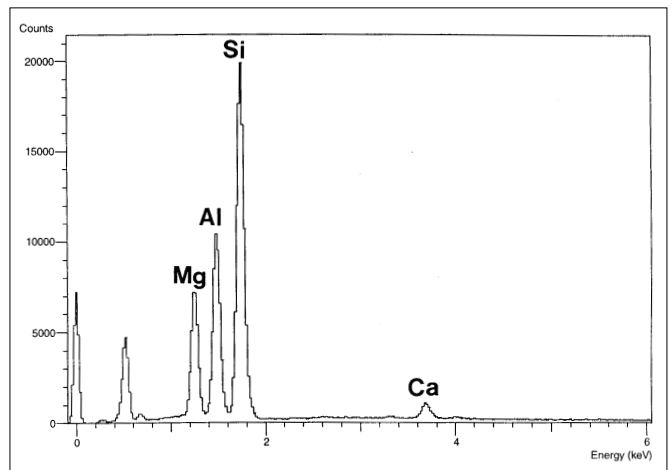


Fig. 6: Micrografía de MEB correspondiente a la muestra A3 a 900°C/3h. Barra = 1000 μm .

a)



b)



c)

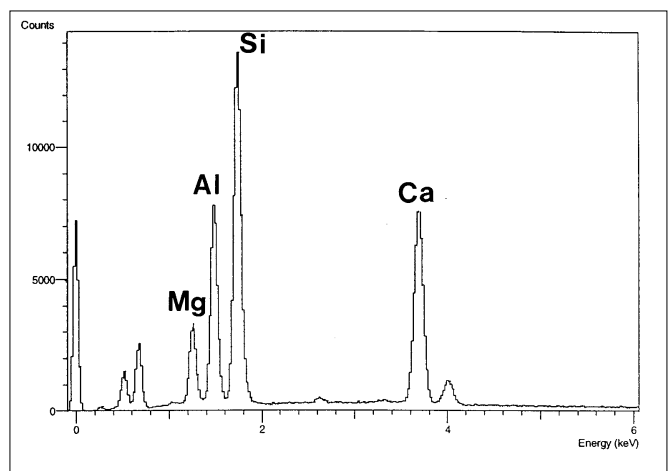


Fig. 7: a) Micrografía de MEB correspondiente a la muestra A10 a 1100°C/3h donde se realizó un microanálisis de DEX. Barra de puntos = 8.57 μm . b) Espectro de EDX resultante del microanálisis sobre el punto 1 de la Figura 7.a. c) Espectro de EDX resultante del microanálisis sobre el punto 2 de la Figura 7.a.

ta respectivamente (17,18); b) Difusión del Ca⁺² durante el crecimiento de la fase m-cordierita desde la fase cristalina a la fase vítrea. Este mecanismo es similar al propuesto para vidrios conteniendo BaO por Chaim y col. (35), dando como resultado una cristalización de anortita en las interfases cordierita-vidrio y en las zonas vítreas interdendríticas de la μ -cordierita.

3.3. Microanálisis

Los resultados de microanálisis corroboran estas observaciones, reflejando zonas ricas en Mg en las formas dendríticas y continuas, con cantidades de CaO inferiores al 3% en peso, y muy próximas a la composición de cordierita. Dichas zonas presentan un defecto de Al₂O₃ respecto a la cordierita estequiométrica, lo cual es lógico teniendo en cuenta que es éste el reactivo limitante en la mayoría de los casos. Por otra parte, las zonas particuladas identificadas como anortita tienen composiciones muy ricas en CaO próximas a la estequiometría de la anortita. No obstante las cantidades de MgO se sitúan entre el 6 y el 10%, lo cual explica el alto contenido en anortita en relación a la baja cantidad de CaO en los vidrios precursores. En la Figura 7 se representa el microanálisis de dos zonas representativas de la microestructura general de los vidrios tratados térmicamente a 1100°C con diferente contraste.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado vidrios con composiciones en el campo primario de cristalización de la cordierita en el sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ y se ha seguido la evolución microestructural asociada a la secuencia de reacción. De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente :

- La presencia de CaO en los vidrios originales da lugar en todos los casos a la cristalización de anortita como fase mayoritaria para cantidades de CaO > 5% en peso en la mezcla inicial o como fase secundaria para cantidades de un 5% o inferiores.
- Las cantidades de anortita cristalizadas son importantes incluso para la muestra A11 que tan sólo cuenta con un 2% en peso de CaO en su composición, por lo que, teniendo en cuenta los resultados obtenidos por EDX y la baja cantidad de alúmina en los vidrios de partida, se confirma la existencia de una fase solución sólida anortita-diopsido de alta estabilidad.
- Sólo en el vidrio de composición A5 no se detecta la cristalización de cordierita, lo cual debe estar también relacionado con la baja cantidad de Al₂O₃ en el vidrio original que es <20% en peso. De hecho, es la alúmina el reactivo limitante de la cordierita en estas composiciones.
- La microestructura observada para la cordierita en forma de dendritas densificadas confirma el hecho de que la fase μ se transforme en α -cordierita en el caso de una cristalización superficial. Mecanismo que debe ser la predominante por la forma en que fueron preparadas las muestras.
- La microestructura observada para la solución sólida de anortita-diopsido fué de pequeñas partículas esferolíticas distribuidas de forma aleatoria, esto es, agrupándose en

conjuntos amorfos. Normalmente en las interfases cordierita-vidrio donde se aprecian claramente estas entidades individuales, lo cual indica que el mecanismo de formación de anortita (o solución sólida anortita-diopsido) debe producirse principalmente por difusión del catión Ca⁺² desde la fase cordierita hacia la zona vítrea. No se debe descartar, no obstante la separación de fases líquidas y nucleación de la anortita en la fase rica en CaO para los vidrios con mayor contenido en este óxido.

- Los resultados obtenidos respecto al nivel de cristalización y el descenso claro de las temperaturas de fusión y cristalización de los vidrios respecto a vidrios estequiométricos, apoyan la realización de un estudio más profundo de estos sistemas que nos permita desarrollar nuevas aplicaciones industriales.

AGRADECIMIENTOS:

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

BIBLIOGRAFÍA:

- P. Rogers y J. Robertson. "Cheaper glass-ceramics with erosion resistance". *Interceram.*, **5**, 37-38 (1989)
- M. Sung. "The effect of additives on the crystallization and sintering of 2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂". *J. Mat. Sci.*, **31**, 5421-5427 (1996).
- K. Predecki, J. Haas, J. Faber y R. L. Hitterman. "Lattice thermal expansion effects in pure and doped cordierite by time-of-flight neutron diffraction". *Adv. X-ray Anal.*, **29**, 173-184 (1986).
- H. Kim y K. H. Lee. "Crystallization and sinterability of cordierite-based glass powders containing CeO₂". *J. Mat. Sci.*, **29**, 6592-6598 (1994).
- L. I. Cherepanina, V. P. Pyrkov, L. A. Vizir y A. N. Denisov. "Ceramic pigments of the cordierite type in the MgO-CoO-Al₂O₃-SiO₂ system". *Steklo i Keramika*, **12**, 27-28 (1978).
- L. I. Cherepanina, V. P. Pyrkov, L. A. Vizir, G. M. Soldatoria y A. N. Denisov. "Synthesis and investigation of ceramic pigments in the system MgO-NiO-Al₂O₃-SiO₂". *Steklo i Keramika*, **10**, 20-22 (1979).
- M. D. Glendenning y W. E. Lee. "Microstructural development on crystallizing hot-pressed pellets of cordierite melt-derived glass". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (3), 705-713 (1996).
- P. F. James. "Glassceramics: new compositions and uses". *J. Non-Cryst. Solids.*, **181**, 1-15 (1995).
- S. H. Knickerbocker, A. H. Humar y L. W. Herron. "Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72** (1), 90-95 (1993).
- M. Okuyama, T. Fukui y C. Sakurai. "Phase transformation and mechanical properties of B₂O₃-doped cordierite derived from complex-alcooxide". *J. Mat. Sci.*, **28**, 4465-4470 (1993).
- R. Morrell. "The mineralogy and properties of sintered cordierite glass-ceramics". *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **28** (1), 53-71 (1978).
- R. M. Smart y F. P. Glasser. "Phase relations of cordierite and sapphirine in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂". *J. Mat. Sci.*, **11**, 1459-1464 (1976).
- S. Sundar, V. S. S. Vepa y A. M. Umarji. "Effect of substitution of Ca on thermal expansion of cordierite (Mg₂Al₄Si₅O₁₈)". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (7), 1873-1876 (1993).
- R. C de Veckey y A. J. Majumdar. "The effect of fabrication variables on the properties of cordierite based glass-ceramics. Part 1: Effect of variations in heat treatment". *Glass Tech.*, **14** (5), 125-135 (1973).
- R. C de Veckey y A. J. Majumdar. "The effect of fabrication variables on the properties of cordierite based glass-ceramics. Part 2: Effect composition". *Glass Tech.*, **15** (3), 71-80 (1974).
- R. C de Veckey y A. J. Majumdar. "The role of TiO₂ in the formation of cordierite glass-ceramics". *Phys. Chem. Glasses*, **16** (2), 36-43 (1975).
- R. C de Veckey y A. J. Majumdar. "Influence of TiO₂ on cordierite-based glass-ceramics". *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **25**, 1-11 (1975).
- C. F. Yang. "The effect of Bi₂O₃ on the dielectric characteristics of MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics". *J. Mat. Sci.*, **15**, 1618-1620 (1996).

19. M. Sales y J. Alarcón. "Crystallization of sol-gel derived glass-ceramics powders in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system. Part II: Cordierite". *J. Mat. Sci.*, **30**, 2341-2347 (1995).
20. Y. H. Kim, J. P. Mercurio y C. Gault. "Synthesis, formation mechanisms and polymorphism of iron and/or alkali-substituted cordierites". *Ceram. Int.*, **11** (1), 27-31 (1985).
21. P. Thomas, I. Gouby, D. Mercurio, J. P. Mercurio y B. Frit. "Cordierite-type ceramics: Dilatometric and dielectric properties", pp 241-246 en III Euro-Ceramics, Vol. 2, Madrid (España), 1993. Ed. Faenza Edritice Iberica S. L, Castellón de la Plana (España), 1993.
22. A. D. Gupta, P. S. Sen, M. K. Sinha y M. K. Basu. "Effect of ZrO₂ addition on strength and dilation behavior of cordierite ceramics". *J. Mat. Sci. Lett.*, **13**, 332-334 (1994).
23. D. Lewis III. "Fracture strength and mirror size in a comercial glass-ceramic". *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (2), 82-86 (1981).
24. W. Zdaniewski. "Crystallization and structure of a MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ glass-ceramic". *J. Mat. Sci.*, **8**, 192-202 (1973).
25. W. Zdaniewski. "DTA and X-ray analysis study of nucleation and crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses containing ZrO₂, TiO₂ and CeO₂". *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (5/6), 163-169 (1975).
26. X. Zou, M. Yamane, J. Li y C. Wang. "Effect of phase separation on nucleation and growth of magnesium-aluminium-titanate crystals in MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass". *J. Non-Cryst. Solids.*, **112**, 268-271 (1989).
27. M. I. Budd. "Sintering and crystallization of a glass powder in the MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ system". *J. Mat. Sci.*, **28**, 1007-1014 (1993).
28. M. Sales y J. Alarcón. "Crystallization of sol-gel derived glass-ceramic powders in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system". *J. Mat. Sci.*, **29**, 5153-5157 (1994).
29. L. J. Shelestak, R. A. Chavez y J. D. Mackenzie. "Glasses and glass-ceramics from naturally occurring CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ materials. (I) Glass formation and properties". *J. Non-Cryst. Solids*, **27**, 75-81 (1978).
30. L. J. Shelestak, R. A. Chavez y J. D. Mackenzie. "Glasses and glass-ceramics from naturally occurring CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ materials. (II) Crystallization behavior". *J. Non-Cryst. Solids*, **27**, 83-97 (1978).
31. P. S. Rogers y J. Williamson. "The nucleation of phases in silicate glasses containing iron oxides". *Glass Tech.*, **10** (5), 128-133 (1969).
32. L. Barbieri, C. Leonelli, T. Manfredini y C. Siligardi. "Influence of viscosity on the crystallization of some anorthite-diopside glass precursors". *J. Mat. Sci. Lett.*, **12**, 294-296 (1993).
33. C. Leonelli, T. Manfredini, M. Paganelli, P. Pozzi y G. C. Pellacani. "Crystallization of some anorthite-diopside glass precursors". *J. Mat. Sci.*, **26**, 5041-5046 (1991).
34. J. Vila, M. C. Muñoz, C. Valentín, M. Sales y J. Alarcón. "Cristalización de cordierita a partir de geles y vidrios estequiométricos. Estudio comparativo". Presentado al 37 Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Villarreal (Castellón). 1997.
35. R. Chaim y A. H. Heuer. "Crystallization in a barium-containing magnesium aluminosilicate glass-ceramic". *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (6), 1512-1521 (1992).

Recibido: 10-6-97
Aceptado: 10-2

VI REUNION NACIONAL DE MATERIALES

San Sebastián, 22,23 y 24 de Junio de 1999

Objetivos:

Como continuación de la reunión de Cádiz de 1996, la Sociedad Española de Materiales (SEMATE) e INASMET organizan la VI Reunión Nacional de Materiales que tendrá lugar en San Sebastián en Junio de 1999. Su principal objetivo es proporcionar un foro de debate en el que los científicos y tecnólogos del campo de los materiales puedan presentar sus últimos progresos, e interactuar con otros grupos españoles afines, así como con diversos organismos: Universidades, Centros Tecnológicos, Empresas, etc. Para ello el Programa Científico pretende dar cabida al mayor número posible de temáticas relacionadas con los Materiales. Asimismo, se pretende potenciar al máximo la presencia y participación activa de los sectores industriales en la Reunión.

Programa provisional:

La VI Reunión Nacional de Materiales tendrá lugar en San Sebastián del 22 al 24 de Junio de 1999. Durante los tres días de la reunión, las contribuciones de los participantes se expondrán, fundamentalmente, en forma de paneles. Con objeto de potenciar la discusión de los trabajos presentados, cada una de las sesiones de paneles previstas estará centrada en alguna de las áreas temáticas en las que se ha subdividido la Reunión. El programa científico que se ha elaborado incluye además, la celebración de Conferencias Plenarias impartidas por investigadores españoles y extranjeros, así como la exposición oral de algunos Trabajos Invitados, con el fin de cubrir de la mejor manera posible los diferentes tópicos de la Reunión.

Para más información:

INASMET. Tel. +34 943 31 66 22 - Fax: +34 943 21 75 60
Internet: <http://www.inasmet.es>

