

SINTERIZACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE VITROCERÁMICOS CON EXPANSIÓN TÉRMICA NEGATIVA A PARTIR DE FINOS DE LAVADO DEL CARBÓN

Carlos Paucar¹, Omar Gutiérrez¹, Karem Castro¹ y Juan Manuel Vélez²

*1. Escuela de Química-Facultad de Ciencias. 2. Escuela de Materiales-Facultad de Minas
Universidad Nacional de Colombia, Sede de Medellín
cgpaucar@unalmed.edu.co, paucarlos@epm.net.co*

Recibido para evaluación: 26 de Agosto de 2005 / Aceptación: 26 de Octubre de 2005 / Recibida versión final: 04 de Noviembre de 2005

RESUMEN

Vitrocerámicos que experimentan contracción durante el calentamiento hasta los 1000 °C (expansión térmica negativa) fueron producidos a partir de partículas vítreas sintetizadas con los finos residuales generados durante el proceso de lavado y flotación del carbón. Para conformar el material vitrocerámico, bajo tratamientos térmicos controlados, las partículas vítreas se densificaron por flujo viscoso (sinterización) y se cristalizaron bajo las etapas de nucleación y crecimiento. La composición porcentual en peso de la materia prima inicial fue de 40 % SiO₂, 20% Al₂O₃, 1.4% Fe₂O₃, 2.0%CaO, 2.9% MgO, 1.0% Na₂O, 2.3% K₂O, 28% C, S, H, N y 2.4% de otros componentes. Estos residuos fueron calcinados a 800 °C durante dos horas para remover la materia volátil. Mediante la adición de óxido de litio y alumina, la composición global además de los componentes minoritarios fue reformulada para dar una relación molar 1:1:2 entre Li₂O, Al₂O₃ y SiO₂. El vidrio base fue fundido a 1600 °C durante dos horas, luego fue vertido y conformado en forma de laminas las cuales fueron recocidas a 600 °C por dos horas y posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente dentro del horno de tratamiento. La difracción de rayos X confirmó el carácter amorfo del vidrio inicial. Luego de la molienda y clasificación, el material en forma de compactos con partículas menores a 20 micrómetros, fue sinterizado a temperaturas entre 1050 y 1200 °C. Densidades relativas hasta del 98% respecto a la densidad vidrio inicial, fueron activadas luego de un proceso de sinterización durante 30 min. a 1150 °C. generando un vitrocerámico de β-eucryptita como única fase cristalina detectable. El coeficiente de expansión térmica del vidrio base (70–600 °C) fue $2.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y el del vitrocerámico (70–600 °C) fue $-8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Como una novedosa técnica de aprovechamiento de material residual de la industria del carbón, el uso de materiales ricos en sílica y alumina es útil para la producción de vitrocerámicos con coeficiente de dilatación térmica negativa mediante la ruta de la sinterización y la cristalización, haciendo este proceso viable y prometedor en el desarrollo de nuevos materiales.

PALABRAS CLAVES: Lavado del Carbón, Residuos, Sinterización, Densidad, Eucryptita, Expansión Térmica, Vidrio, Vitrocerámico, Aluminosilicatos de Litio.

ABSTRACT

Glass-ceramics which shrink during heat treatments below 1000 °C (negative thermal expansion) were produced from vitreous particles synthesized with the residual material generated during the process of coal clean and flotation. To conform the glass-ceramic material, by controlled heat treatments, the vitreous particles were densified by viscous flow (sintering) and then they were crystallized following nucleation and growing steps. The composition in weight percentage of the raw material was of 40% SiO₂, 20% Al₂O₃, 1.4% Fe₂O₃, 2.0%CaO, 2.9% MgO, 1.0% Na₂O, 2.3% K₂O, 28% C, S, H, N and 2.4% of other components. The wastes were calcined at 800 °C. for 2 h to remove volatile matter. Lithium oxide and alumina were added and the overall composition was reformulated to give a molar ratio 1:1:2 between Li₂O, Al₂O₃ and SiO₂ besides the minor components. The parent glass was melted at 1600 °C. for 2 h, poured on a steel plate, annealed at 600 °C. for 2 h and cooled inside the furnace. XRD confirmed the amorphous character of the glass. Sintering of 20 mm particles was carried out between 1050 to 1200°C up to 2 hours. Regarding the density of the bulk glass, relative densities of up 98 % were achieved after sintering for 30 min at 1150 °C. The sintered bodies resulted in glass-ceramics with β-eucryptite (Li₂O.Al₂O₃. 2SiO₂) as the only detectable crystalline phase. The thermal expansion coefficient of the bulk glass (70–600 °C) is $2.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and of the glass-ceramic is $-8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. As a novel technique of use of residual material of the industry of the coal, the use of rich materials in silica and alumina is useful for the production of glass-ceramics with negative thermal expansion of dilation by means of the route of the sintering and crystallization, making this process viable and promising in the development of new materials.

KEY WORDS: Coal Washery; Waste; Sintering; Density; Eucryptite; Thermal Expansion; Glass; Glass-Ceramics; Lithium Aluminosilicates.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a las actuales regulaciones ambientales y de limpieza exigida para la comercialización del carbón térmico, luego de la explotación de mantos e interfaces de carbón con alta fracción mineral es necesario realizar procesos de lavado, flotación y separación de la fracción carbonosa de la fracción mineral, dejando un residuo cuya disposición final requiere espacio y eventualmente puede contaminar el suelo y las aguas (Szymocha 2003). En términos medioambientales y de valoración de residuos, una disposición adecuada de estos materiales es considerarlos como materia prima para varias industrias (Okogbue y Ezeajugh 1991), además; los residuos de la minería en forma de fracciones finas están listos para mezclarse con otros ingredientes y desarrollar materiales tecnológicos como es el caso de las vitrocerámicas. Desde que se recopiló los datos de la expansión térmica de sustancias de interés geológico (Skinner 1966) al expresar el cambio de volumen de una sustancia debido a un cambio de temperatura, muchas medidas en silicatos han sido realizadas (Fei 1995). Los vitrocerámicos de aluminosilicato de litio (LAS) en la actualidad atraen un alto interés comercial porque ellos poseen una expansión termal extremadamente baja, junto a una notable resistencia química y mecánica (Pannhorst 2004; Priller et al. 1996; Scheidler and Rodek 1989; Smoke 1951). Los aluminosilicatos de litio también se han usado ampliamente en la industria del vidrio, la cerámica y como rellenos para el desarrollo de materiales compuestos (Abdel-Fattah y Abdellah 1997; Brackbill et al. 1951; Cowan et al. 1950; Leonelli et al. 1991; Pannhorst 1997; Scheidler y Rodek 1989; Schurecht y Shapiro 1942). De acuerdo a la estequiometría inicial, las propiedades térmicas de las vitrocerámicas tipo LAS están basadas en los cristales de aluminosilicato del litio en la forma de soluciones sólida de b-cuarzo-b-eucryptita y keatite-b-espodumena, y sus usos llegan hasta las partes de alta precisión en los sistemas ópticos de precisión, placas térmicas, intercambiadores de calor, ventanas para estufas y otros dispositivos técnicos de carácter aeroespacial (El-Shennawi et al. 2001; Holand y Beall 2002; Pannhorst 2004; Sakamoto y Yamamoto 2003; Sakamoto et al. 2004).

En la composición química, los residuos del lavado del carbón generan una fracción fina que esta constituida principalmente de sílice, alúmina, óxido de calcio, óxido de magnesio y carbón. Por lo tanto, composiciones afines a los aluminosilicatos de litio pueden ser obtenidas en forma de vidrio, al adicionar y fundir la materia prima mediante la adición de óxidos de litio, para obtener así compuestos que sean útiles para el desarrollo de nuevos materiales mediante la ruta de la sinterización y cristalización de partículas vítreas (Eftekhari Yekta y Marghussian 1999; Shyu and Wang 1996). La familia de aluminosilicatos de litio comprende los compuestos con la fórmula general $\text{Li X}^{2+}\text{Al}_n\text{SiO}_2$ donde los cationes X^{2+} , como el Ca^{2+} y Mg^{2+} puede sustituirse por Li^+ , mientras que n puede variar considerablemente de acuerdo a la proporción de sílica y alumina deseada (McMillian 1964; Strnad 1986; Vogel 1994). El proceso industrial para la conformación de materiales vitrocerámicos tipo LAS comprende la fusión y formando de vidrio base. Después al tratar térmicamente este vidrio a temperaturas superiores a la de su transición vítrea, el se transforma en un material con cristales micrométricos distribuidos homogéneamente en el volumen del vidrio (Naß et al. 1995; Vogel 1994; Wang et al. 2003b). La producción de vitrocerámicas tipo LAS es relativamente costosa debidos a los alto precios de las materias primas y en el plano de valorar nuestros recursos naturales, este trabajo presenta la síntesis de un vidrio tipo LAS mediante la adición de oxido de litio a un desecho de la industria del carbón y usando compactos de partículas vítreas finas de este material, desarrollar vitrocerámicas de baja expansión térmica en el sistema de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ mediante las etapas de sinterización y cristalización, de soluciones sólidas de b-eucryptita como fase cristalina principal debido a su marcada contracción durante el calentamiento (dilatación térmica negativa), la cual puede ser útil para el mejor la resistencia al choque térmico en especial de materiales tipo composite (Fei and Wang 2004; Kang et al. 1996; Wang et al. 2002; Wang et al. 2003a).

2. MATERIAL Y MÉTODOS

La materia prima para la síntesis del vidrio fue la fracción fina residual calcinada de los residuos de la planta de lavado de la mina de carbón del Cerrejón Zona Norte (Colombia). El tamaño medio de partícula es ≈ 2 micrómetros y las estructuras cristalinas principales identificadas son caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, muscovita $\text{KA}l_2[\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, illita

($K(OH)_2Al_2(Si_3AlO_{10})$), cuarzo SiO_2 , calcita $CaCO_3$, magnetita Fe_3O_4 y sulfuros, además de carbón finamente distribuidos. El análisis químico porcentual en peso del material es 40% SiO_2 , 20% Al_2O_3 , 1.4% Fe_2O_3 , 2% CaO , 2.9% MgO , 1% Na_2O , 2.3% K_2O , 28% como C,S,H,N y algunos otros elementos traza.

La formulación del vidrio fue realizada en función de la composición de la Eucryptita ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Además de la proporción de los óxidos minoritarios, la composición química calculada para el vidrio base fue principalmente reformulada para un porcentaje en peso de 47% SiO_2 , 41% Al_2O_3 y 11% Li_2O . Mediante la adición y molienda en seco de Li_2CO_3 y Al_2O_3 con el residuo inicial. El material homogenizado fue fundido en los crisol de platino a 1600 °C. por 2 h y luego se vertió entre placas de bronce para conformar láminas de vidrio. El recocido del vidrio para liberar tensiones se efectuó a 500 °C. Estas muestras fueron finamente molidas y clasificadas con tamaños de partículas inferiores a los 20 μm . Para investigar la naturaleza amorfa del vidrio y las fases cristalinas que se desarrollan a partir de su tratamiento térmico y su sinterización, las muestras fueron caracterizadas con las siguientes técnicas: calorimetría diferencial de barrido DSC, difracción de rayos X XRD, dilatometría, microscopía de calentamiento HMA y Microscopía electrónica de barrido SEM. La densidad del vidrio y de los compactos sinterizados fue determinada por el método de Arquímedes (inmersión en el etilenglicol).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El vidrio conformado posee transparencia, color café oscuro y no evidencia ninguna tipo de burbujas, opacidad o cristalización. Luego de evaluar la distribución de tamaños de partícula en el vidrio molido y tamizado se encontró que el 25 % esta por debajo de 1 μm , el 50% esta por debajo de 2 μm , el 75% está por debajo de 4 μm y el 100% esta por debajo de los 20 μm . La calorimetría diferencial de barrido DSC efectuada al polvo vítreo y que se muestra en la Figura 1, presenta una temperatura de transición vítrea T_g hacia los 575 °C.; a temperaturas mayores existe un fuerte pico exotérmico que confirma una proceso de cristalización T_c con un máximo hacia los 776 °C; luego a temperaturas más altas existen dos picos endotérmicos asociados a transformaciones de fase (969 °C. y 1100 °C.) que preceden el reblandecimiento y la fusión final del material.

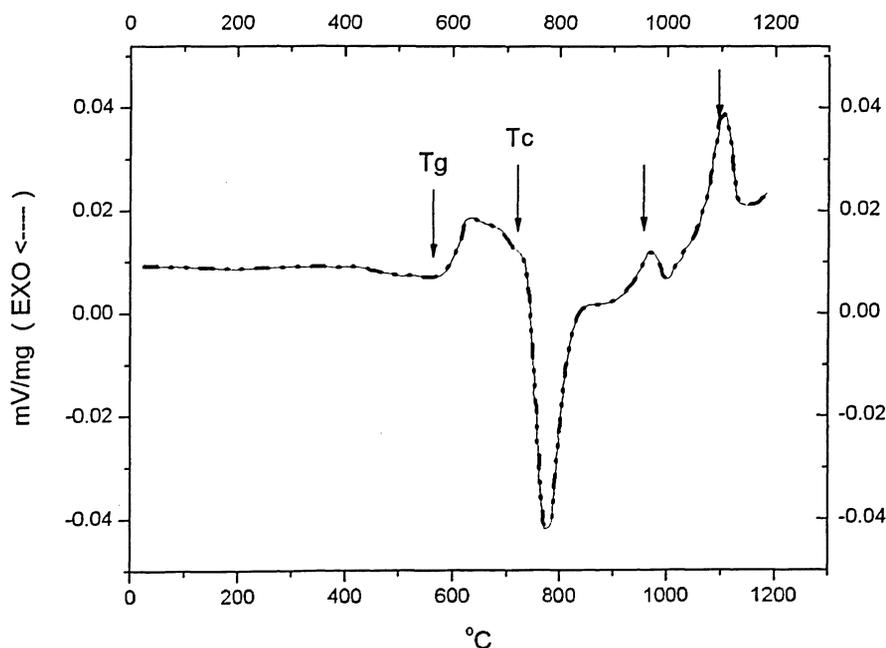


FIGURA 1.
Análisis de calorimetría diferencial de barrido para el vidrio conformado.

Los difractogramas de rayos X de la Figura 2 muestran en comparación con un patrón cristalino, el espectro del vidrio recién conformado, el cual tiene una banda amplia característica de un estado amorfo, mientras que una muestra sinterizada a 1150 °C, posee un patrón cuyas reflexiones se asignan a la fase cristalina de la β -Eucryptita.

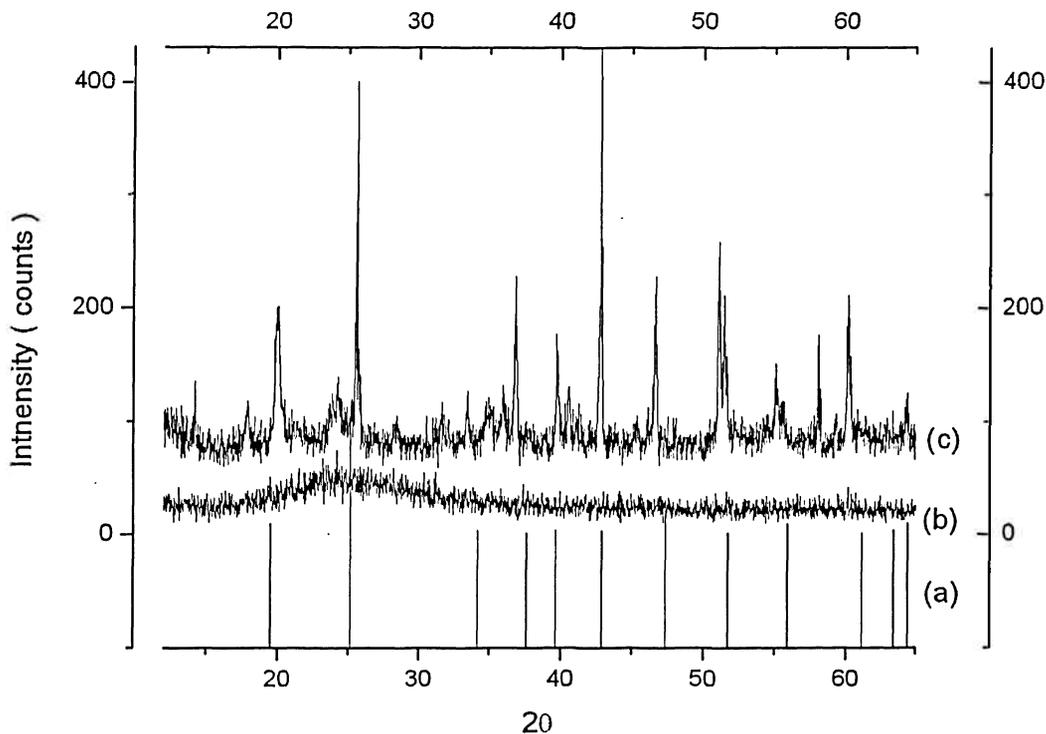


FIGURA 2.
(a) patrón de β -Eucryptita, (b) Vidrio y (c) muestra sinterizada.

La conducta de sinterización bajo tratamiento no isotérmica (5 K/ min) de los polvos vítreos estudiada mediante microscopía de calentamiento (Figura 3a), muestra el proceso de contracción en la función de la temperatura. La sinterización de las partículas, tiene lugar a temperaturas superiores a los 1100 °C. Conforme con los resultados del DSC (5 K/ min) presentados en la Figura 3a, a estas temperatura ya existen procesos de cristalización, de allí que la cinética de sinterización es concurrente con la cinética de cristalización y transformación de fases verificando que la cristalización frena la sinterización hasta los 1000 °C y solo a partir de allí se inicial los mayores proceso de contracción.

Usando el método de Archimedes con etilenglicol como técnica de medida de la densidad relativa respecto a la densidad del vidrio inicial de los compactos obtenidos bajo los tratamientos isotérmicos, en la Figura 4 se presenta la densificación como una función del tiempo y la temperatura. La mayor densidad de 2,36 g/cm³ se logró con tratamientos a 1150 °C. durante 30 minutos, y en comparación con la densidad del vidrio 2,40 g/cm³ (cero porosidad) se logró una densidades relativas del 98 %.

El aumento de la densidad con la temperatura y el tiempo es relativamente pobre en las muestras sinterizadas por debajo de los 1100 °C, y esta menor contracción se explica por los procesos de cristalización que compiten con la sinterización. Puede observarse que a 1150 °C, la densidad aumenta significativamente y esta de acuerdo con los resultados de las técnicas térmicas presentadas anteriormente. Para las muestras tratadas a 1200 °C y para explicar la reducción de la densidad hasta un valor constante en función del tiempo, se propone un proceso de liberación de gases atrapados entre los poros como resultado de la alta presión desarrollada.

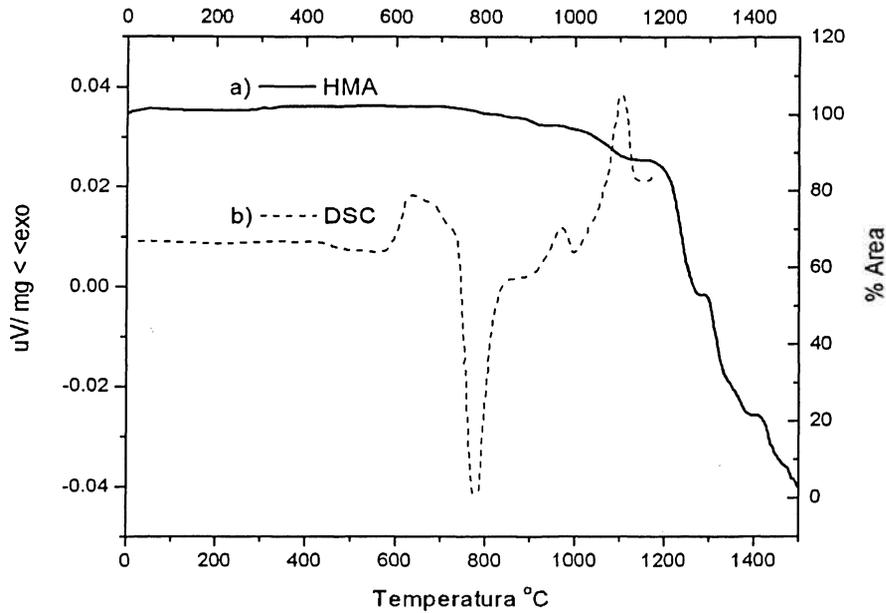


FIGURA 3. Contracción estudiada por microscopía de calentamiento (a) en comparación con la cristalización estudiada por calorimetría diferencial de barrido (b).

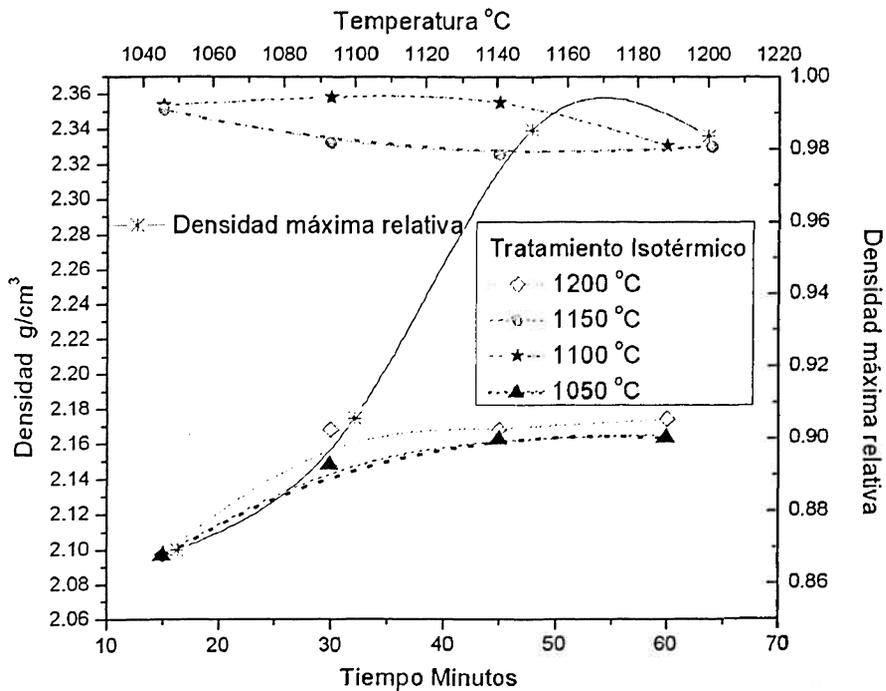


FIGURA 4. Densificación como una función del tiempo y la temperatura.

La microestructura que se presenta en la Figura 5 fue obtenida bajo la microscopía electrónica luego de un tratamiento térmico a 1050 °C. En términos de sinterización existe una baja densificación por la porosidad remanente ($\approx 20\%$). Allí se observa la unión de cuellos de partículas más finas ($\approx 1\ \mu\text{m}$) a partículas de igual tamaño o a partículas más gruesas ($\approx 10\ \mu\text{m}$) debido a que la velocidad de sinterización para granulometrías más finas es mayor en función del área superficial generando así una mayor posibilidad de fluencia.

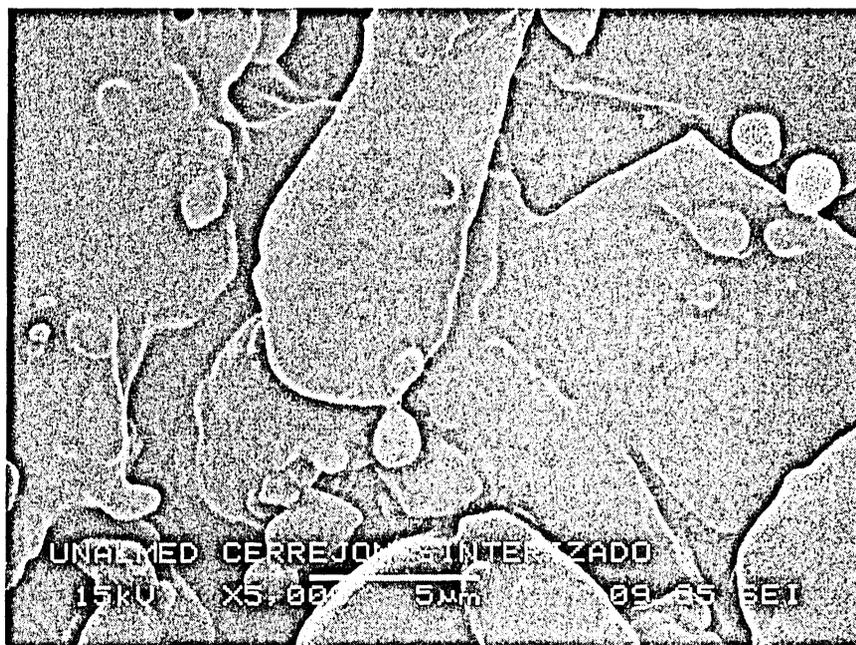


FIGURA 5.
Microestructura del material sinterizado a 1050 °C.

La microestructura que se presenta en la Figura 6 fue obtenida bajo la microscopía electrónica luego de un tratamiento térmico a 1150 °C. En términos de sinterización existe una alta densificación por la porosidad remanente ($\approx 4\%$). Allí no se observan partículas individuales y solo existen unos pocos poros con tamaños inferiores a un micrómetro debido a la alta densificación evidenciando los estados finales de compactación.

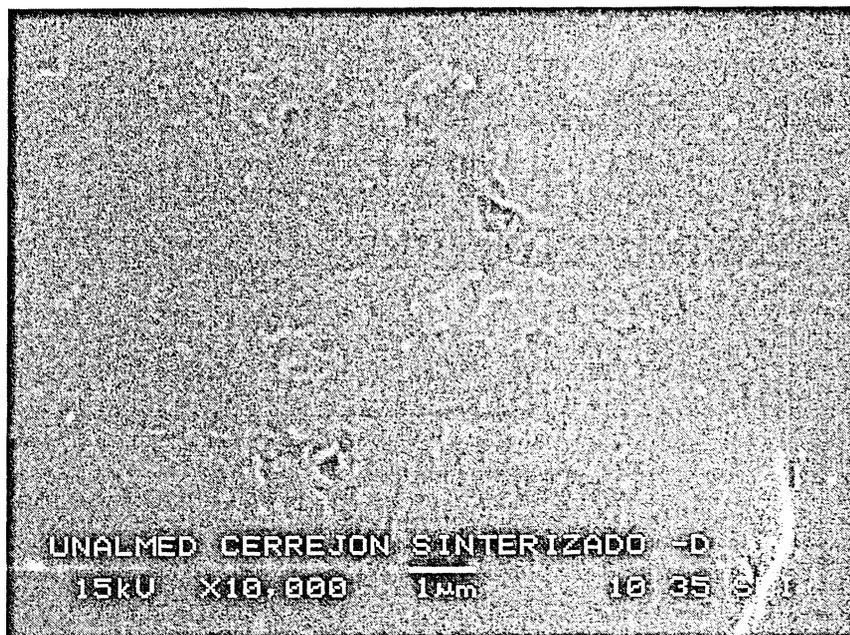


FIGURA 6.
Microestructura del material sinterizado a 1150 °C.

La Figura 7 corresponde a la técnica térmica de dilatometría, donde se muestra el cambio de longitudinal en función de la temperatura de un vidrio y de un compacto sinterizado a los 1150 °C durante 30 min. (el mejor sinterizado). Para el vidrio (Figura 7a) la temperatura de transición vítrea T_g es de 579 °C (similar por DSC) y el punto de contracción dilatométrica T_s es a los 626 °C. Para la muestra sinterizada y cristalizada, el análisis (Figura 7b) muestra una conducta de dilatación térmica negativa que era esperada y es bien conocida cuando cristales de eucryptita están presentes en el monolito sinterizado. En esta muestra el coeficiente de la expansión termal lineal CTE entre 70 °C y 600 °C es de $2.37 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el vidrio y $-8.69 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para la muestra cristalizada.

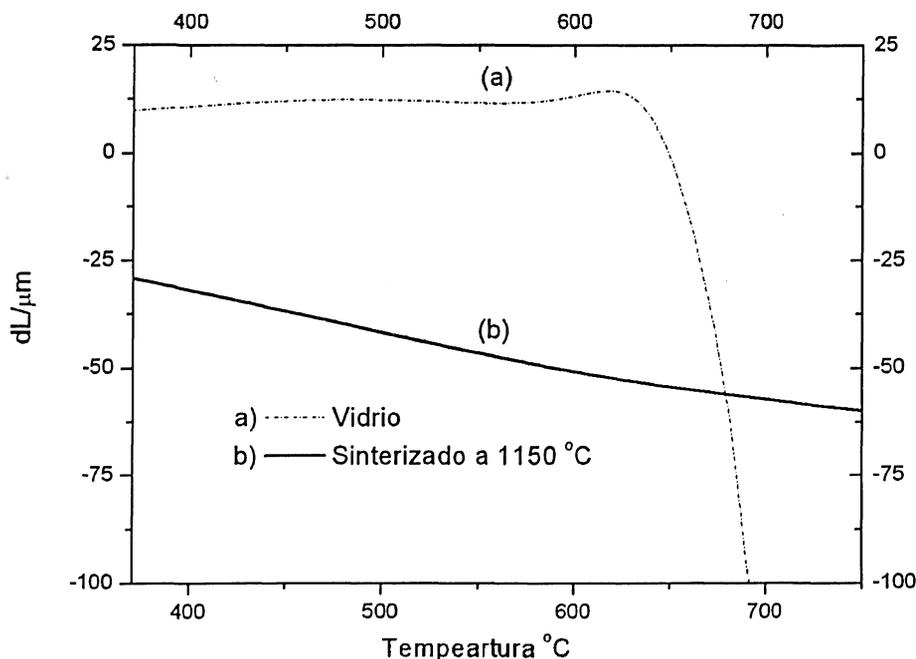


FIGURA 7.
Análisis de dilatometría (a) Vidrio (b) Material sinterizado

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales muestran que la adición de óxido de litio a los residuos de lavado del carbón permite producir vidrios del tipo aluminosilicato de litio $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$. El vidrio investigado bajo tratamientos adecuados permite desarrollar cristales de β -eucryptita. La sinterización y cristalización de partículas vítreas del material sintetizado permite conformar vitrocerámicos que contraen durante su calentamiento (expansión térmica negativa) debido al comportamiento térmico de la fase cristalina principal desarrollada. Densidades relativas hasta del 98% respecto al vidrio fueron activadas luego de un proceso de sinterización durante 30 min a 1150 °C, generando un vitrocerámico de β -eucryptita. El coeficiente de expansión térmica del vidrio base es bajo y como tal es resistente al choque térmico, pero estas propiedades se mejoran aun más al evaluar el vitrocerámico. Como una novedosa técnica de aprovechamiento de material residual de la industria del carbón, el uso de materiales ricos en sílica y alúmina es útil para la producción de vitrocerámicos de bajo coeficiente de dilatación térmica mediante la ruta de la sinterización y la cristalización, haciendo este proceso viable y prometedor en el desarrollo de nuevos materiales a partir de nuestros recursos naturales.

5. RECONOCIMIENTOS

Expresamos nuestra gratitud por el apoyo de la Universidad Nacional de Colombia proyecto DIME :030802733, a Colciencias propuesta 1118-06-17645. También expresamos nuestra gratitud por el apoyo instrumental y logístico del Laboratorio de Materiales Vítreos de la Universidad Federal de Sao Carlos-Brasil, el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid –España y el Centro Atómico de Bariloche- Argentina.

6. BIBLIOGRAFIA

- Abdel-Fattah, W. I., y Abdellah, R., 1997. Lithia porcelains as promising breeder candidates — I. Preparation and characterization of [beta]-eucryptite and [beta]-spodumene porcelain. *Ceramics International*, 23(6), pp. 463-469.
- Brackbill, C. E., Mckinstry, H. A., y Hummel, F. A., 1951. Thermal expansion of some glasses in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, pp. 107-109.
- Cowan, C. A., Bole, G. A., y Stone, R. L., 1950. Spodumene as a flux component in sanitary chinaware bodies. *J. Am. Ceram. Soc.*, 33, pp. 193-197.
- Eftekhari Yekta, B., y Marghussian, V. K., 1999. Sintering of [beta].q.SS and gahnite glass ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(16), pp. 2963-2968.
- El-Shennawi, A.W. A., Hamzawy, E. M. A., Khater, G. A., y Omar, A. A., 2001. Crystallization of some aluminosilicate glasses. *Ceramics International*, 27(7), pp. 725-730.
- Fei, W. D., y Wang, L. D., 2004. Thermal expansion behavior and thermal mismatch stress of aluminum matrix composite reinforced by [beta]-eucryptite particle and aluminum borate whisker. *Materials Chemistry and Physics*, 85(2-3), pp. 450-457.
- Fei, Y., 1995. Thermal Expansion. *A Handbook of Physical Constants: Mineral Physics and Crystallography*, American Geophysical Union., 400 p.
- Holand, W., and Beall, G., 2002. *Glass-Ceramic Technology*, The American Ceramic Society, Westerville, USA.
- Kang, U., Dymshits, O. S., Zhilin, A. A., Chuvaeva, T. I., y Petrovsky, G. T., 1996. Structural states of Co(II) in [beta]-eucryptite-based glass-ceramics nucleated with ZrO_2 . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204(2), pp. 151-157.
- Leonelli, C., Manfredini, T., Paganelli, M., Pellacani, G. C., Amoros, J. L., Navarro, J. E. E., Orts, M. J., Bruni, S., y Cariati, F., 1991. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Me. O Glass-Ceramic Systems for Tyle Glaze applications. *American Ceramic Society*, 74, N° 5, pp. 983-987.
- McMillian, P. W., 1964. *Glass-Ceramics*, Academic Press Inc., London and New York.
- Naß, P., Rodek, E. W., Schilolt, H., y Weinberg, W. 1995. Development and production of transparent colourless and tinted glass ceramics. *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*, H. Bach, ed., Springer-Verlag, Berlin.
- Okogbue, C. O., y Ezeajugh, C. L., 1991. The potentials of Nigerian coal-reject as a construction material. *Engineering Geology*, 30(3-4), pp. 337-356.
- Pannhorst, W., 1997. Glass ceramics: State-of-the-art. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219, pp.198-204.
- Pannhorst, W., 2004. Recent developments for commercial applications of low expansion glass ceramics. *Glass Technology*, 45(2), pp.51-53.
- Priller, S., Frischat, G. H., y Pye, L. D., 1996. Strengthening of glass through surface crystallization of [beta]-spodumene ss. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196, pp.144-149.
- Sakamoto, y Yamamoto, A. S., 2003. Fabrication of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic ferrules by precision drawing of crystallized preforms. *Journal of Materials Science*, 38, pp. 2305-2310.
- Sakamoto, A., Asano, H., Wada, M., Takeuchi, H., y Yamamoto, S., 2004. Durability of glass ceramic jacketed optical fibre. *Glass Technology*, 45(2), pp. 84-87.
- Scheidler, H., y Rodek, E., 1989. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 68(11), pp. 1926-1930.
- Schurecht, H. G., y Shapiro, J. H., 1942. Influences of fluxes of spodumene and feldspar mixtures on properties of chinaware bodies. *J. Am. Ceram. Soc.*, 25, pp. 321-326.
- Shyu, J.-J., y Wang, C.-T., 1996. Effect of particle size on the sintering of $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ borosilicate glass composites. *Journal of Materials Science*, 31, pp. 5603-5607.
- Skinner, B. J., 1966. Thermal expansion. *Handbook of Physical Constants*, S.P.C. Jr, Ed., Geol. Sot. Am. Mem, New York, pp. 75-95.
- Smoke, E. J. 1951. Ceramic compositions having negative linear thermal expansion. *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, pp. 87-90.
- Strnad, Z., 1986. *Glass-Ceramic Materials*, Elsevier Science Publishing Company, Inc., Amsterdam, Tokyo, New York.
- Szymocha, K., 2003. Industrial applications of the agglomeration process. *Powder Technology*, 130(1-3), pp. 462-467.
- Vogel, W., 1994. *Glass Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Wang, L. D., Fei, W. D., Hu, M., Jiang, L. S., y Yao, C. K., 2002. A study on an aluminum matrix composite reinforced by both [beta]-eucryptite particle and aluminum borate whisker. *Materials Letters*, 53(1-2), pp. 20-24.
- Wang, L. D., Fei, W. D., Zheng, F., y Yao, C. K., 2003a. Dynamic observation of phase transformation of [beta]-eucryptite particles in aluminum matrix composite. *Materials Chemistry and Physics*, 82(3), pp. 608-612.
- Wang, M.-C., Wu, N.-C., Yang, S., y Wen, S.-B., 2003b. Morphology and microstructure in the sintering of [beta]-spodumene precursor powders with TiO_2 additive. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(3), pp. 437-443.