

---

---

## TRANSFORMACIONES DE FASES DURANTE LA DEVITRIFICACIÓN DEL SISTEMA AMORFO $\text{MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-3.5SiO}_2$ . EFECTO EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPARENCIA Y MICRODUREZA

---

---

*Carlos Paucar y Mariana Castrillón*  
*Departamento de Química, Facultad de Ciencias*  
*Universidad Nacional de Colombia, Sede de Medellín*  
*cgpaucar@unal.edu.co*

Recibido para evaluación: 01 de Diciembre de 2005 / Aceptación: 13 de Mayo de 2006 / Recibida versión final: 30 de Mayo de 2006

### RESUMEN

Los vidrios de aluminosilicato de magnesio y litio tratados térmicamente, permiten obtener cristales de  $\beta$ -cuarzo ópticamente isotrópicos con un índice de refracción cercano al del sistema amorfo, lo cual sugiere la posibilidad de obtener sistemas policristalinos transparentes con buenas propiedades mecánicas. El objetivo de este estudio es evaluar las propiedades de transparencia y microdureza del sistema  $\text{MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-3.5SiO}_2$  (MLAS) en función del su grado de cristalinidad bajo tratamientos térmicos controlados. Muestras pulidas ( $\approx 1,5$  mm de espesor) de un vidrio de MLAS obtenido por fusión, se sometieron a tratamientos térmicos con variación de temperaturas entre los  $625^\circ\text{C}$  y los  $725^\circ\text{C}$ , a diferentes tiempos de exposición ( $\approx 10\text{-}120$  min). Con el fin de evaluar sus propiedades ópticas, según el tratamiento térmico al que fueron sometidas, a las muestras se les determinó el grado de transmitancia en la región ultravioleta-visible-NIR. Mediante microscopía óptica se determinó el grado de cristalinidad en función de la cantidad y el tamaño de los cristales. Los resultados de la cristalinidad (DRX) muestran que a temperaturas entre  $650^\circ\text{C}$  y  $675^\circ\text{C}$  se favorece los procesos de nucleación de  $\beta$ -Cuarzo, mientras que a temperaturas más altas como  $700^\circ\text{C}$  y  $725^\circ\text{C}$  se favorece principalmente el crecimiento de cristales de  $\beta$ -Espodumena. El desarrollo de grandes cristales de  $\beta$ -Espodumena induce a la reducción de la transparencia y empeora las propiedades mecánicas respecto al vitrocerámico de  $\beta$ -Cuarzo. Con el interés de producir materiales transparentes y con buenas propiedades mecánicas a partir de vidrios de  $\text{MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-3.5SiO}_2$  los resultados de este trabajo permiten recomendar tratamientos térmicos a  $650^\circ\text{C}$  durante 30 minutos con el fin de desarrollar cristales tipo  $\beta$ -Cuarzo.

**PALABRAS CLAVES:** Cristalización, Vitrocerámicos, Propiedades Ópticas, Propiedades Mecánicas, Propiedades de los Materiales.

### ABSTRACT

Heat treated magnesium and lithium aluminosilicate glasses develop  $\beta$ -Quartz phases with isotropic optical properties with a refraction index close to the amorphous system. This fact allows to develop transparent polycrystalline materials with outstanding mechanical properties. The aim of this paper was evaluate transparence and microhardness for the  $\text{MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-3.5SiO}_2$  (MLAS) system as a function of the crystalline fraction after thermal processes. Polished samples of MLAS glass ( $\approx 1,5$  mm thick) were heat treated in the temperature range from  $625^\circ\text{C}$  up to  $725^\circ\text{C}$  during different times ( $\approx 10\text{-}120$  min). The optical properties were evaluated by transmittance using UV-VIS-NIR spectrometer. Crystals number and size were estimated by optical microscopy. X-ray diffraction indexation of heat treated samples from  $650^\circ\text{C}$  up to  $675^\circ\text{C}$  precipitates mainly  $\beta$ -Quartz meanwhile heat treated samples from  $700^\circ\text{C}$  up to  $725^\circ\text{C}$  precipitates mainly  $\beta$ -Spodumene. Transparence decreases as the  $\beta$ -Spodumene crystal size increases, and respect to  $\beta$ -Quartz glass-ceramics, poor mechanical properties are developed. Using the results of this work, in order to build up transparent glass ceramics from the parent glass with outstanding mechanical properties we suggest  $650^\circ\text{C}$  heat treatments during 30 minutes with the aim to precipitate  $\beta$ -Quartz instead of  $\beta$ -Spodumene crystals.

**KEY WORDS:** Crystallization, Glass Ceramics, Optical Properties, Mechanical Properties, Properties of Materials.

## 1. INTRODUCCIÓN

La cristalografía aplicada a la ciencia y tecnología de los materiales busca desarrollar fases cristalinas que permitan innovar y desarrollar nuevos dispositivos útiles para nuestra calidad de vida, como es el caso de los biomateriales usados en implantología médica ó en reposiciones dentales [1-4]; también, existe en la actualidad un constante requerimiento de mejoras en los componentes para la micro y optoelectrónica [5-7]. Entre los nuevos materiales estudiados, un grupo es especialmente importante, los materiales vitrocerámicos que ofrecen la posibilidad de combinar las características del vidrio con las propiedades de las cerámicas obtenidas por el proceso convencional de cristalización [8,9]. En estos materiales, los vidrios son fundidos, conformados y convertidos térmicamente a un material predominantemente cristalino por un proceso simple de nucleación y cristalización llamado ruta vitrocerámica. [10,11].

El sistema ternario  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  permite conformar materiales vitrocerámicos con un bajo coeficiente de expansión térmica [12,13]. En este sistema de aluminosilicatos se producen soluciones sólidas de b-Cuarzo que son de interés tecnológico para la fabricación de materiales resistentes al choque térmico [14,15]. Dentro de los cationes modificadores que inducen a la cristalización de soluciones sólidas de b-Cuarzo en vidrios de aluminosilicato se encuentran los iones de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Por su índice de refracción, los vidrios de aluminosilicato de litio y magnesio, permiten obtener materiales policristalinos con b-Cuarzo ópticamente isotrópico [10,16], lo que sugiere la posibilidad de obtener vitrocerámicos transparentes los cuales deben tener una baja dispersión de la luz al controlar su tamaño, una baja birrefringencia por el comportamiento isotrópico del b-Cuarzo y un índice de refracción similar entre el cristal y el vidrio [17,18].

El objetivo de este estudio es evaluar propiedades de transparencia y microdureza en vidrios del sistema  $\text{MgO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3.5\text{SiO}_2$  (MLAS) en función del su grado de cristalinidad obtenida bajo tratamientos térmicos controlados de devitrificación.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La formulación del vidrio inicial en porcentaje en peso de óxidos fue 4,00% de MgO, 8,43% de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 29,40 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 58,17% de  $\text{SiO}_2$ . Luego de la fusión de los óxidos durante 2 horas a 1630 °C, el vidrio de MLAS fue obtenido en forma de cilindros (1 cm de diámetro x 5 cm de largo), mediante el enfriamiento súbito en un molde de bronce a 25 °C. Para conocer la respuesta térmica del vidrio se sometió a análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC (Netzsch DSC200) y dilatometría (Netzsch Dil 402). El vidrio se cortó y pulió para obtener muestras de 1,5 mm de espesor. Según se presenta en la Tabla 1, las muestras fueron expuestas a tratamientos isotérmicos en el rango de los 625 °C a los 725 °C usando tiempos de exposición entre los 15 y los 120 minutos.

**Tabla 1.**  
Tratamientos térmicos de las muestras de MLAS

Temperatura (°C)	Tiempo de exposición (min)
625	15, 30, 60, 90, 120
650	15, 30, 60, 90, 120
675	15, 30, 45, 60
700	10, 15,30
725	10, 15, 20

Estas muestras parcialmente cristalizadas se observaron con nicols cruzados en un microscopio óptico (Olympus BX 41 TB), con el fin de determinar la cantidad y el tamaño de los cristales. En cada muestra se midió el diámetro mayor de 250 cristales y mediante un estudio estadístico se determinó la velocidad de crecimiento de los cristales según el tiempo de exposición isotérmica. Las propiedades ópticas se evaluaron bajo espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo

cercano (Ocean optics PC2000-UV-VIS Spectrometer ) con la cual se determinó su transmitancia. El análisis de las propiedades ópticas de las muestras se realizó basándose en picos característicos que presentaban los espectros, a dichos picos se les midió la altura con respecto a una línea base que estandariza los datos. Para una mayor confiabilidad, este procedimiento se realizó por ambas caras de las muestras y se sacó un promedio aritmético del porcentaje de transmitancia para cada una. Para verificar la naturaleza amorfa, el vidrio fue analizado con la técnica de difracción de rayos X (Rigaku – miniflex 2005 con tubo de rayos X de cobre a 4000 cps), y también se evaluó por esta técnica las transformaciones de fase ocurridas en las muestras tratadas térmicamente. Con el fin de evaluar la microdureza y la resistencia mecánica los vidrios parcialmente cristalizados se ensayaron con un microduremetro usando un indentador Vickers con una carga de 200 gramos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Bajo la microscopía óptica, el vidrio inicialmente conformado es transparente y no evidencia ningún tipo de burbuja, opacidad o cristalización. En la Figura 1 se compara la respuesta térmica del material amorfo durante el calentamiento a  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  usando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido DSC y dilatometría. El DSC cuyo eje Y se encuentra a la izquierda (Figura 1a) presenta una temperatura de transición vítrea  $T_g$  hacia los  $615\text{ }^\circ\text{C}$ ; a temperaturas mayores existe un fuerte pico exotérmico con un máximo a  $711\text{ }^\circ\text{C}$ , que confirma un proceso de cristalización  $T_x$  que nos delimita una ventana de trabajo entre los  $625\text{ }^\circ\text{C}$  y los  $725\text{ }^\circ\text{C}$ .

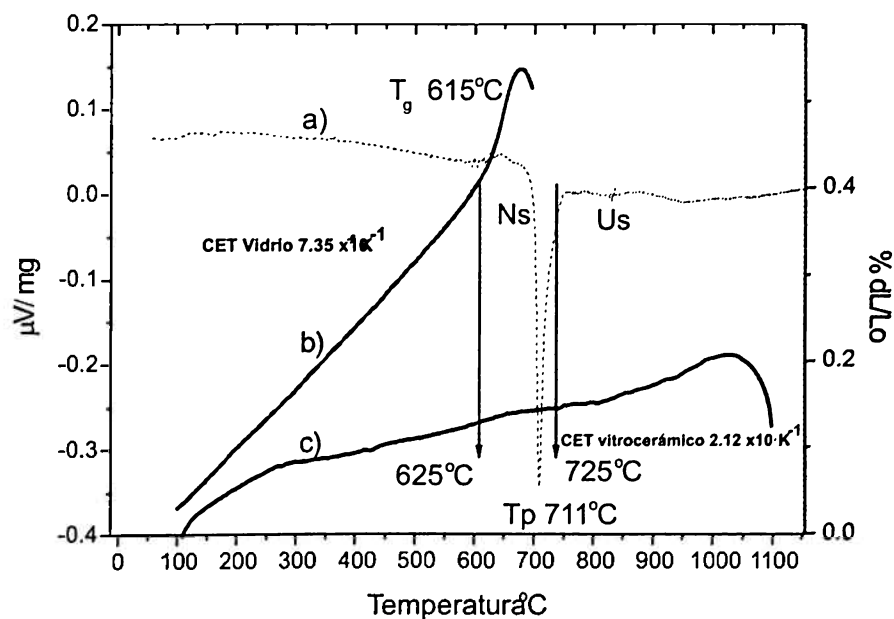


FIGURA 1.

- (a) Cristalización estudiada por calorimetría diferencial de barrido
- (b) Contracción por dilatometría en el vidrio
- (c) Contracción por dilatometría en el vitrocerámico

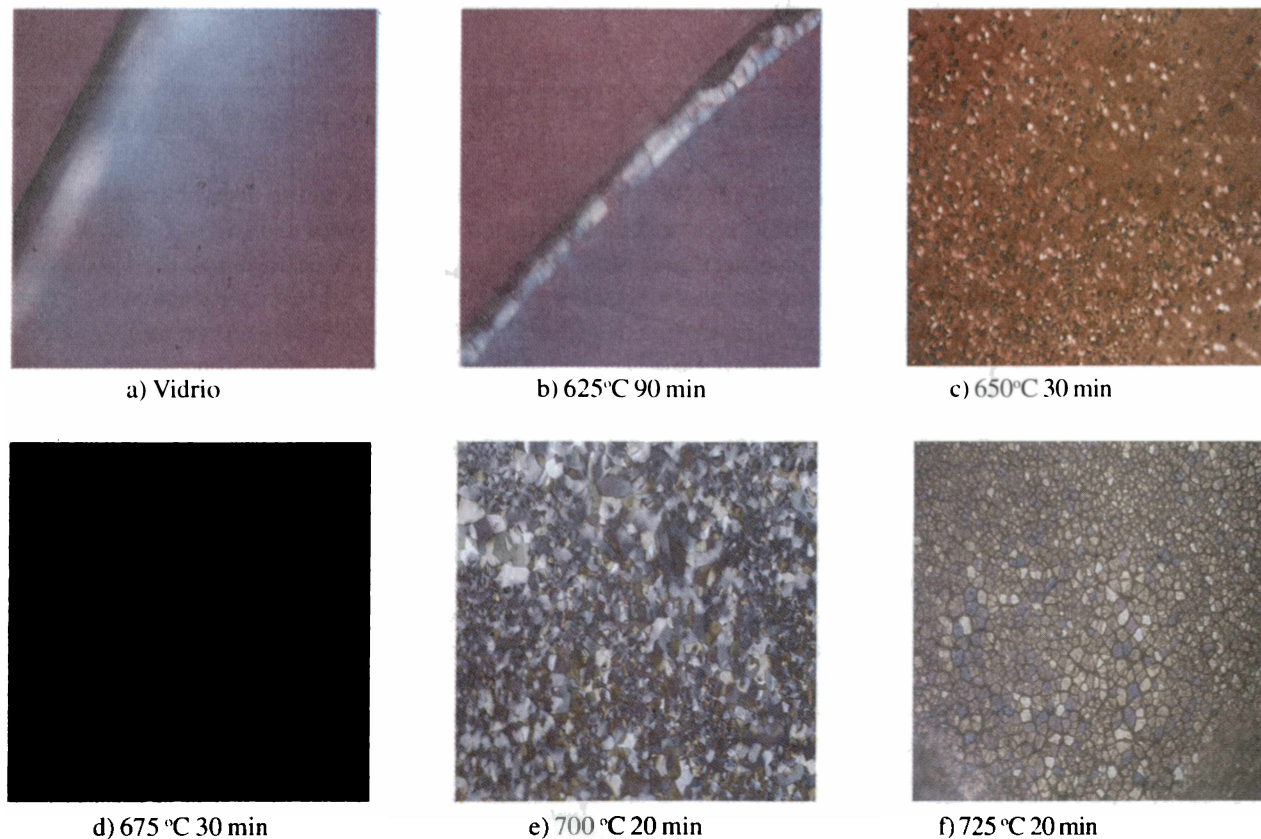
En el eje Y graficado a la derecha de la Figura 1, se muestra el resultado del análisis de la dilatometría con el porcentaje de expansión respecto a la longitud inicial de la muestra de vidrio (Figura 1b) y del material cristalizado (Figura 1c) Para el vidrio se observa una dilatación lineal con un cambio brusco de pendiente hacia los  $615\text{ }^\circ\text{C}$  corroborando el punto transición vítrea  $T_g$  y luego se observa una contracción a los  $675\text{ }^\circ\text{C}$  asociada con los fenómenos de cristalización y transiciones de fase. La contracción solo tiene lugar a temperaturas superiores, donde existen fases cristalinas estables conforme con los resultados del DSC. Evaluado por dilatometría en un rango de temperaturas entre  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y

600 °C , el coeficiente de expansión térmica CET del vidrio es de  $7.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y el de el vitrocerámico formado en el tratamiento térmico es de  $2.12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  , mostrando así un reducción en coeficiente de dilatación térmica que mejoraría la resistencia al choque térmico del material final.

De las imágenes obtenidas a 400 aumentos en el microscopio óptico (Figura 2) se determinó que el vidrio inicial no posee ningún tipo de cristalización (Figura 2a). Para los vidrios tratados térmicamente a 625 °C, a menores tiempos de exposición aún no hay aparición ni crecimiento de cristales visibles para el ojo humano. A mayor tiempo de tratamiento isotérmico empiezan a aparecer de manera aislada y esporádica cristales en la superficie, bordes y fisuras del material (Figura 2b). Al aumentar la temperatura a 650 °C se observa que los cristales han aumentado distribuyéndose homogéneamente en la superficie (Figura 2c). A 675°C se observa un incremento de la cantidad de los cristales, y a medida que aumenta el tiempo de exposición, aumenta el tamaño de los cristales casi hasta cubrir toda la superficie (Figura 2d).

Cuando se aumenta a 700°C y a menor tiempo de exposición la superficie ya está completa cristalizada (Figura 2e), a medida que aumenta el tiempo de exposición se observa que no queda ningún espacio vacío y que a comparación de tiempos menores los cristales están un poco más grandes y con diferente morfología. A 725°C se puede apreciar que desde el tiempo mínimo de exposición la superficie ya está cristalizada por completo y que el tamaño de los cristales es mayor que el de menores temperaturas con igual tiempo de exposición (Figura 2f).

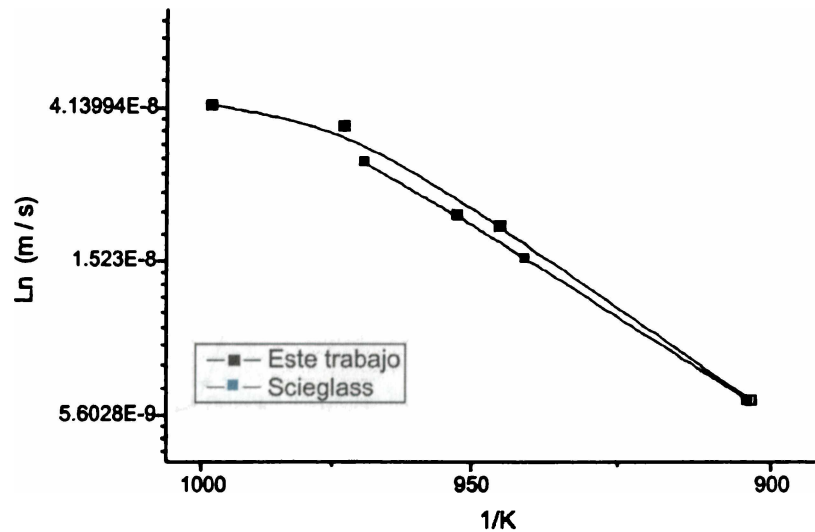
Estos resultados de cristalinidad muestran que a temperaturas entre 625 °C y 675 °C se favorecen los procesos de nucleación, mientras que a temperaturas más altas como 700 °C y 725 °C se favorecen principalmente el crecimiento y la transformación de los cristales.



**Figura 2 .**

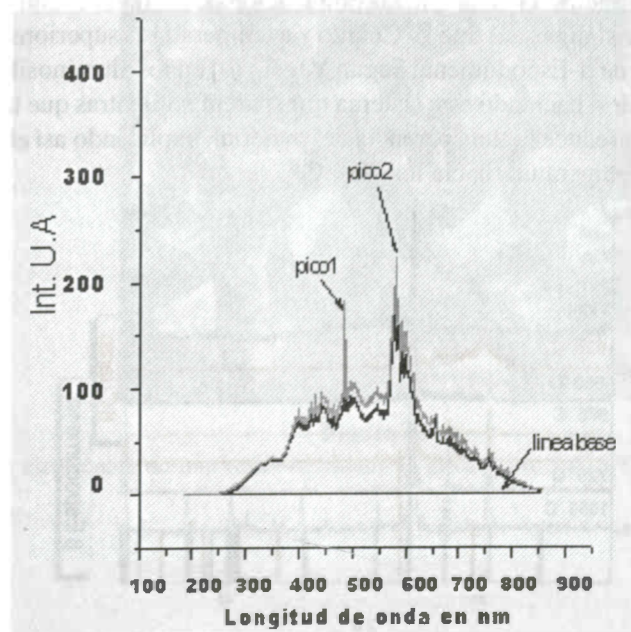
Microfotografías mostrando la evolución cristalina de: a) vidrio b) 625 °C durante 90 minutos c) 650 °C durante 30 minutos d) 675 °C durante 30 minutos e) 700 °C durante 20 minutos f) 725 °C durante 30 minutos.

Como resultado del estudio cuantitativo de crecimiento de los cristales, en la Figura 3 se presenta el logaritmo de la velocidad de crecimiento del diámetro mayor expresada en metros por segundo versus el inverso de la temperatura estudiada en grados Kelvin. Los datos obtenidos fueron semejantes a los de un vidrio de composición similar reportado en la base datos Sciglass [19]. Para el rango de temperaturas estudiadas (625 °C hasta los 725 °C) la velocidad de crecimiento está entre  $5,6 \times 10^{-9}$  m/s y  $4,13 \times 10^{-8}$  m/s. Considerando estos valores como velocidades muy altas para los proceso de transformación en materiales vitrocerámicos.



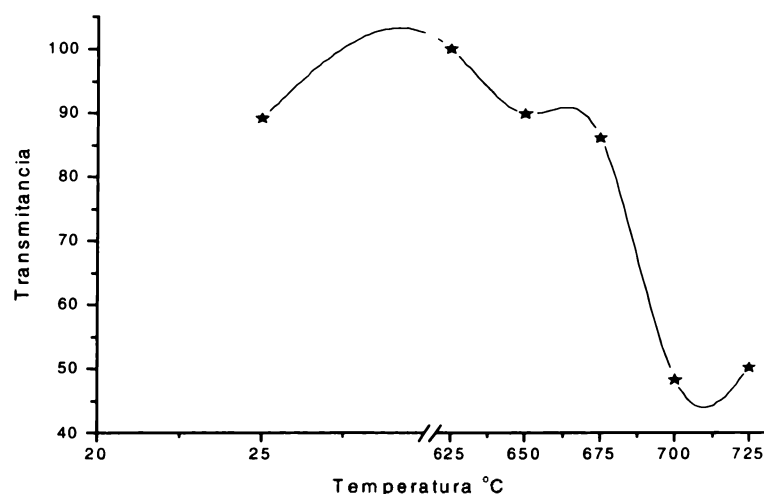
**Figura 3.**  
Velocidad de crecimiento de los cristales de MLAS.

En la Figura 4 se presenta el espectro típico de transmisión de una muestra tratada a 650 °C durante 1 hora de exposición. Con el fin de evaluar las propiedades ópticas en todas las muestras se midió la altura de los picos de mayor intensidad respecto a una línea base.



**Figura 4.**  
Espectro de transmisión de la muestra tratada a 650 °C durante 1 hora.

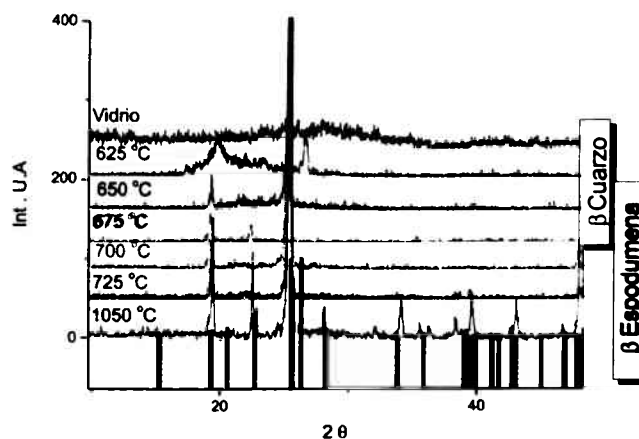
En la Figura 5 se compara la transmitancia del vidrio inicial respecto al máximo de las muestras a diferentes temperaturas. Se puede observar que en los estados iniciales de cristalización (625 °C hasta 675 °C) la transmisión es similar e inclusive superior a la del vidrio inicial, pero en los estados de mayor crecimiento de cristales se reduce la transmisión del vitrocerámico (700 °C y 725 °C). Este resultado de menor transmitancia a mayor temperatura se asocia al tamaño de los cristales que saturan en la superficie el espacio intergranular e impiden una buena transmisión (Figura 2 e y f).



**Figura 5.**

Variación de la transmitancia en función de la temperatura de tratamiento térmico.

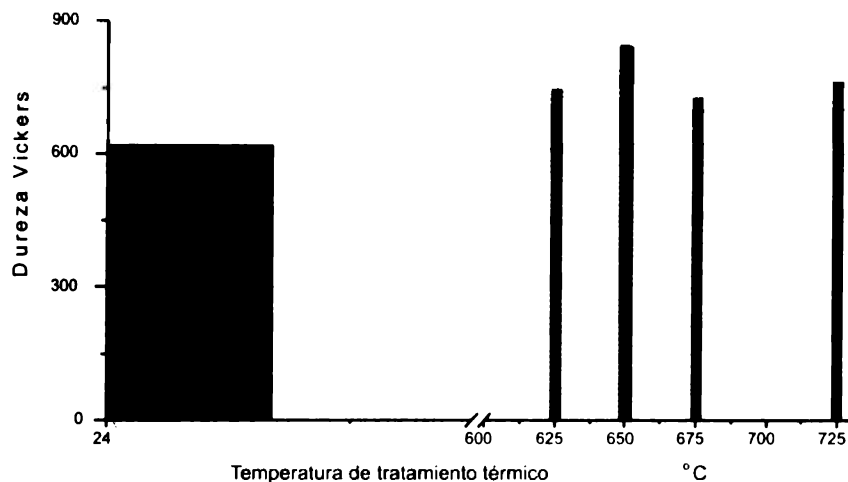
La Figura 6 muestra en la parte superior el espectro de DRX del vidrio recién conformado presentando una banda amplia característica de un estado amorfo. En esta figura también se comparan con el patrón cristalino de  $\beta$ - Cuarzo (barras de color rojo) y de  $\beta$ - Espodumena (barras de color azul) las muestras tratadas durante 15 minutos a la temperatura que se referencia en el difractograma. Según la comparación de los rayos X con los patrones, a temperaturas inferiores a 675 °C se forman fases cristalinas del tipo  $\beta$ - Cuarzo y a temperaturas superiores existe una transformación de fase que induce a la cristalización de  $\beta$ -Espodumena. Según Vogel [20] en los aluminosilicato, el  $\beta$ - Cuarzo tiene un índice de refracción similar al del vidrio haciendo este sistema transparente; mientras que la estructura Keatita de la  $\beta$ -Espodumena es opaca y su presencia reduce la transparencia del material, explicando así el cambio de las propiedades ópticas del material al aumentar la temperatura hacia los 700 °C.



**Figura 6.**

Difracción de rayos X de las muestras tratadas térmicamente durante 15 minutos.

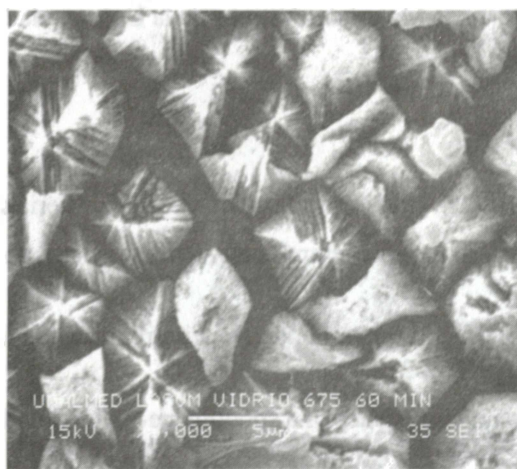




**Figura 7.**

Dureza Vickers en función de la temperatura de tratamiento térmico.

Todos los vitrocerámicos obtenidos poseen mejores propiedades mecánicas que el vidrio inicial. La mayor resistencia mecánica de la muestra tratada a 650 °C durante 30 minutos se explica por la microestructura homogénea del material desarrollado, en la cual existen microcristales de  $\beta$ - Cuarzo finamente distribuidos (Figura 2c). Respecto a la temperatura de 650 °C la reducción de las propiedades mecánicas en la muestra tratada a 625 °C coincide con la reducción del porcentaje de cristales y con la localización de éstos solo en los bordes. A temperaturas mayores de 675 °C se producen vitrocerámicos de  $\beta$ - Espodumena, que son mas débiles mecánicamente debido al crecimiento de los cristales en forma esferulítica y a los fenómenos de borde de grano que induce a la formación de microgrietas y defectos como se muestra en la microscopía de la Figura 8.



**Figura 8.**

Microscopía electrónica de una muestra tratada térmicamente a 675 °C durante 60 minutos.

#### 4. CONCLUSIONES

Los vidrios de composición  $\text{MgLi}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3-3.5\text{SiO}_2$  (MLAS) bajo tratamientos térmicos controlados mejoran sus propiedades mecánicas y permiten producir materiales vitrocerámicos transparentes.

En el intervalo de temperatura entre 625 °C y 725°C se presentan procesos de cristalización. La velocidad de crecimiento de los cristales permite caracterizar este vidrio como altamente devitriificable. Las temperaturas entre 625 °C y 650 °C favorecen la nucleación de cristales finamente distribuidos en la superficie. A temperaturas entre 700 °C y 725 °C se presenta una cristalización en donde se acentúa el proceso de crecimiento de cristales.

Se puede observar que en los estados iniciales de cristalización (625 °C hasta 675 °C) la transmisión es similar e inclusive superior a la del vidrio inicial, pero en los estados de mayor crecimiento de cristales se reduce la transmisión del vitrocerámico (700 °C y 725 °C). Este resultado de menor transmitancia a mayor temperatura se asocia al tamaño de los cristales que saturan en la superficie el espacio intergranular e impiden una buena transmisión.

A temperaturas inferiores a 675 °C se forman fases cristalinas del tipo  $\beta$ - Cuarzo y a temperaturas superiores existe una transformación de fase que induce a la cristalización de b-Espodumena. La presencia del  $\beta$ - Cuarzo hace el sistema transparente y la  $\beta$ - Espodumena reduce la transparencia del material. A 675 °C se combinan los procesos de nucleación y crecimiento de cristales de los dos tipos de fases cristalinas.

La resistencia mecánica se favorece con la presencia de microestructuras de  $\beta$ - Cuarzo finamente distribuido en la superficie. La reducción de las propiedades mecánicas del vitrocerámico coincide con la aparición de  $\beta$ - Espodumena que induce a la formación de microgrietas y defectos.

Con el interés de producir vitrocerámicos transparentes y con buenas propiedades mecánicas a partir de vidrios de  $\text{MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-3.5SiO}_2$ , los resultados de este trabajo permiten recomendar tratamientos térmicos a 650 °C durante 30 minutos con el fin de desarrollar cristales tipo  $\beta$ - Cuarzo.

## 5. RECONOCIMIENTOS

A la Universidad Nacional de Colombia proyecto DIME :030802733. Al laboratorio de metalografía de la Universidad Nacional-Sede Medellín. Al Laboratorio de Materiales Vítreos de la Universidad Federal de Sao Carlos-Brasil . Y al Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid –España.

## 6. REFERENCIAS

- Höland, W., Rheinberger, V., y Apel, E., 2004. Glass crystallisation in dental materials. *Glass Technology*. 45(2): pp 74-77.
- Tan, J. y Saltzman, W.M., 2004. Biomaterials with hierarchically defined micro- and nanoscale structure. *Biomaterials*. 25(17): pp 3593-3601.
- Nörbert Krämer, R.F., 2005. Clinical performance of bonded leucite-reinforced glass ceramics inlays and onlays after eight years. *Dental materials*, (21): pp 262-272.
- Hu, A.M., et al., 2005. Crystallization and properties of a spodumene-willemite glass ceramic. *Thermochimica Acta*, 437(1-2): pp 110-113.
- Ding, Y., et al., 1996. Preparation of polar oriented  $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  films by surface crystallization of glass and second harmonic generation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 203: pp 88-95.
- Ctibor, P., et al., 2004. Dielectric properties of plasma-sprayed silicates. *Ceramics International*. In Press, Corrected Proof.
- Sakamoto, A., et al., 2004. Durability of glass ceramic jacketed optical fibre. *Glass Technology*. 45(2): pp 84-87.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. y Uhlmann, D.R., 1976. Grain growth, sintering and vitrification, in *Introduction to ceramics*, John Wiley y Sons: New York. pp 320-381.



- Duran, P., et al., 1999. Crystallisation and sintering behaviour of nanocrystalline Y-TZP powders obtained by seeding-assisted chemical coprecipitation. *Ceramics International*. 25(2): pp 125-135.
- Höland, W. y Beall, G., 2002. *Glass-Ceramic Technology*, Westerville, Ohio: The American Ceramic Society.
- Guedes, M., Ferro, A.C. y Ferreira, J.M.F., 2001. Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions. *Journal of the European Ceramic Society*. 21(9): pp 1187-1194.
- Mandal, S., et al., 2004. Sintering characteristics of in situ formed low expansion ceramics from a powder precursor in the form of hydroxy hydrogel. *Ceramics International*. In Press, Corrected Proof.
- Hu, A.-M., et al., 2006. Effect of nucleation temperatures and time on crystallization behavior and properties of  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses. *Materials Chemistry and Physics*. 98(2-3): pp 430-433.
- Aksel, C., et al., 2004. Thermal shock behaviour of magnesia-spinel composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 24(9): pp 2839-2845.
- Goswami, M., et al., 2006. Crystallization behaviour of  $\text{Li}_2\text{OZnOSiO}_2$  glass-ceramics system. *Ceramics International*. In Press, Corrected Proof.
- Riello, P., et al., 2001. Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system of interest for their transparency properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 288(1-3): pp 127-139.
- Beall, G.H. y Duke, D.A., 1969. Transparent glass-ceramics. *Journal of Materials Science*. 4(4): pp 340-352.
- Zhang, X.H., et al., Infrared transmitting glasses and glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. In Press, Corrected Proof.
- Sciglass database. <http://www.esm-software.com/sciglass>.
- Vogel, W., 1994. *Glass Chemistry*, Berlin, New York: Springer-Verlag.



