

# Efecto de la Adición del NiO en la Cristalización de un Material Vitrocerámico del Sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>- MoO<sub>3</sub>

Manuela Alejandra Zalapa-Garibay\*<sup>1</sup>, Ana María Arizmendi-Morquecho<sup>2</sup>, Luis Gonzálo Guillen-Anaya<sup>1</sup>, Simón Yobanny Reyes-López<sup>3</sup>

## Resumen

Los materiales vitrocerámicos con iones de metales de transición incorporados dentro de sus fases cristalinas son importantes debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas. En este estudio, la cristalización y la microestructura de la cordierita en el sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> se analizaron en cuatro muestras, tratadas a una temperatura de 1200 ° C. La caracterización se realizó por medio de análisis térmicos, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, para observar cuál es el efecto de la adición de NiO (0 a 3% e.p.) sobre la formación y cristalización de cordierita. Los resultados obtenidos en la difracción de rayos X muestran que la formación de cordierita se llevó a cabo mediante la cristalización de varias fases metaestables con la adición de NiO. El tamaño de la microestructura promedio de las fases cristalinas es mayor en la muestra sin NiO, y los tamaños de los cristales, especialmente  $\alpha$ -cordierita disminuyen con mayores concentraciones de NiO, y los cristales se vuelven más pequeños.

**Palabras clave:** Cordierita, Vitrocerámico, Caracterización, cristalización, metales de transición.

## Introducción

Los materiales vitrocerámicos se clasifican en vidrios inorgánicos y cerámicas; un vitrocerámico puede ser muy cristalino o puede contener una considerable cantidad de vidrio residual. El vitrocerámico está compuesto por una o más fases vítreas y cristalinas. Los materiales vitrocerámicos se fabrican a partir de un vidrio como base, mediante cristalización controlada. Los nuevos cristales que se producen de esta manera crecen directamente en la fase de vidrio, y al mismo tiempo cambian lentamente la composición del vidrio restante [Unno].

Los vitrocerámicos con una fase cristalina primaria de cordierita (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) tienen una gran importancia comercial debido a su amplia gama de aplicaciones en la industria. Los primeros materiales vitrocerámicos de este tipo se desarrollaron en Corning Glass Works [Holand]. Posteriormente, se desarrollaron otros vitrocerámicos de este tipo básico. Las vitrocerámicas de Cordierita se distinguen por sus propiedades especiales, como alta resistencia mecánica, buena estabilidad térmica y resistencia al choque térmico [Stokey].

Los materiales vitrocerámicos a base de cordierita se han estudiado ampliamente en diversas aplicaciones, principalmente en aquellas que requieren una alta resistencia al choque térmico, incluyendo compuestos de matriz cerámica (CMC) y sustratos para computadoras de alta velocidad [Tummala, Knickerbocker]. Las propiedades reportadas para este tipo de aplicaciones son: densidad de 2.53 g cm<sup>-3</sup>, alto punto de fusión de ~ 1470 ° C, bajo coeficiente de expansión térmica (CTE), baja constante dieléctrica y alta durabilidad química [Gregory]. El CTE depende del contenido de cordierita en la cerámica; los valores típicos son 1.5 × 10<sup>-6</sup> a 4.0 × 10<sup>-6</sup> C<sup>-1</sup> en el rango de temperatura de 25-700 ° C [Doenitz].

Los vitrocerámicos con iones de metales de transición incorporados presentan importantes propiedades. Entre los iones de metales de transición, el ion Ni<sup>2+</sup> es un candidato interesante, debido a que la formación de fases en el sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO tiene implicaciones tecnológicas importantes que encuentran tener aplicaciones en ingeniería eléctrica y como refractarios especiales y portadores de catalizadores. Se han publicado estudios previos sobre la vía de cristalización de vidrios de aluminosilicato de magnesio dopado con NiO y cristales de cordierita de Mg. Golubkov et. al. [Golubkov] investigaron el efecto de la adición de NiO sobre la separación de fases y la cristalización de los vidrios

\* Autor corresponsal.

<sup>1</sup> Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Av. del Charro No. 450 Nte. Col. Partido Romero C.P. 32310, Ciudad Juárez, Chihuahua.

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Unidad Monterrey, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Alianza Norte 202, Alianza Norte, 66600 Monterrey, N.L.

<sup>3</sup> Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Envoltente del PRONAF y Estocolmo s/n, C.P. 32310, Ciudad Juárez, Chihuahua.

de aluminosilicato de magnesio con contenidos equimolares de MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nucleados con TiO<sub>2</sub> y dopados con 0,5-5% molar de NiO. Observaron la reducción en la capacidad de cristalización de la fase de aluminosilicato de magnesio con un aumento en el contenido de NiO que conduce a su supresión completa en presencia de 5% en moles de NiO. Alekseeva et al [Alekseeva] estudiaron las transformaciones de fase en vidrios de aluminosilicatos de magnesio dopados con NiO nucleados por ZrO<sub>2</sub> e informaron sobre el cambio en los espectros de absorción del material debido a la entrada de los iones Ni<sup>2+</sup> en las fases cristalinas de aluminosilicato. Boberski y Giess [Boberski] estudiaron el comportamiento de cristalización isotérmica de los vasos de cordierita en polvo estequiométricos que contienen NiO y encontraron la existencia de una solución sólida cristalina completa entre cordierita de magnesio (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) y Níquel. El presente trabajo de investigación se centra en la obtención de cordierita con la adición de NiO en un rango de 0-3% en peso a la frita que se preparó inicialmente. Las muestras obtenidas de vidrio cristalizado, se examinaron mediante Análisis térmico gravimétricos (ATG), calorimetría diferencial de barrido (CDB), difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia electrónica de barrido.

### Desarrollo experimental

Para la elaboración de las muestras analizadas identificadas como M7, M7-1A, M7-1B y M7-1C se seleccionó una composición química próxima a la composición química estequiométrica de la cordierita que corresponde a M7 de la Tabla 1. Para su preparación se utilizaron polvos de grado reactivo de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MoO<sub>3</sub> y NiO de Sigma Aldrich. Durante la preparación se adiciono un 20% de MoO<sub>3</sub> como nucleante para fundir la frita principal, del que se mantuvo 10.55% en la composición química de la frita principal (Tabla 1). La frita de vidrio para la muestra M7 se fundió en un crisol de Pt a una temperatura de 1600 ° C durante 2 horas, seguido de un enfriamiento rápido en agua a temperatura ambiente. La frita se secó durante 2 horas a 250 ° C y luego se molió en molino planetario utilizando un vial de zirconia a 300 rpm durante 5 horas, dando como resultado polvos de vidrio finos con tamaños medios de partículas de 1,02 a 3,45 μm (determinado por el microscopio electrónico de barrido; Nova NanoSEM 200 FEI). Posteriormente en proceso de cristalización del vidrio se usó NiO para promover la formación de la cordierita, por lo que las composiciones de las muestras se diseñaron de manera que aumentaran el contenido de NiO de 1% en peso hasta 3% en peso, manteniendo constante la relación de masa del resto de los constituyentes que son los que forman la frita utilizada como base (M7 de la Tabla 1). Para su preparación se utilizó un lote bien homogenizado (~ 50 g) que corresponde a la composición de la muestra M7, de acuerdo con la Tabla 1. Se utilizó un molino de alta energía para homogeneizar las muestras, para posteriormente llevarlas a la segunda fusión, con lo que se obtuvieron las muestras de vidrio sólidas. Una vez que se enfriaron las muestras, se sometieron a un tratamiento térmico a 1200°C por dos horas con el objetivo de iniciar la cristalización del vidrio.

Las muestras se caracterizaron mediante análisis termo gravimétrico y el análisis térmico diferencial, se llevó a cabo con un equipo calorimétrico Modelo Q600 (TA Instruments, New Castle, DE). Para al análisis se corren las muestras de aproximadamente 10 mg, en un crisol de platino a una velocidad de calentamiento de 20°C/min, en un rango de 25 a 1400°C. Las fases cristalinas se identificaron mediante análisis de difracción de rayos X (XRD, Panalytical Empyrean) con radiación de cobre Kα (λ = 1,5406 nm) producida a 45 kV y 40 mA escaneando el rango de ángulos de difracción (2θ) entre 10 ° y 80 ° con un paso de 2θ de 0.016°s<sup>-1</sup>. Las fases se identificaron comparando los patrones experimentales de rayos X con los estándares cumplidos por el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD), utilizando el Software High Score.

**Tabla 1.** Composición química de las muestras en % e.p.

| Sample       | SiO <sub>2</sub> (%wt) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%wt) | MgO (%wt) | MoO <sub>3</sub> (%wt) | NiO (%wt) |
|--------------|------------------------|--------------------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| <b>M7</b>    | 52.1                   | 26.35                                | 11        | 10.55                  | ---       |
| <b>M7-1A</b> | 51.579                 | 26.0865                              | 10.89     | 10.4445                | 1         |
| <b>M7-1B</b> | 50.537                 | 25.823                               | 10.78     | 10.339                 | 2         |
| <b>M7-1C</b> | 50.537                 | 25.5595                              | 10.67     | 10.2335                | 3         |

Con el fin de identificar las características microestructurales, la superficie de las muestras se pulió a utilizando una serie de lijas de SiC hasta una malla de 4000 y posteriormente se pulió con pastas de diamante de 1000 y 250 nm sobre un paño microcloth. El pulido final se llevó a cabo con una suspensión espesa de polvo de diamante de 50 nm. Las observaciones de microestructura de las muestras vitrocerámicas se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEI Nova NanoSEM 200, Japón, tensiones de aceleración de 25 kV, corriente de haz 10  $\mu$ A) en modo de electrones secundarios. El análisis de energía dispersiva (EDS) se empleó para identificar las fases en la separación de fase vítrea en vidrios.

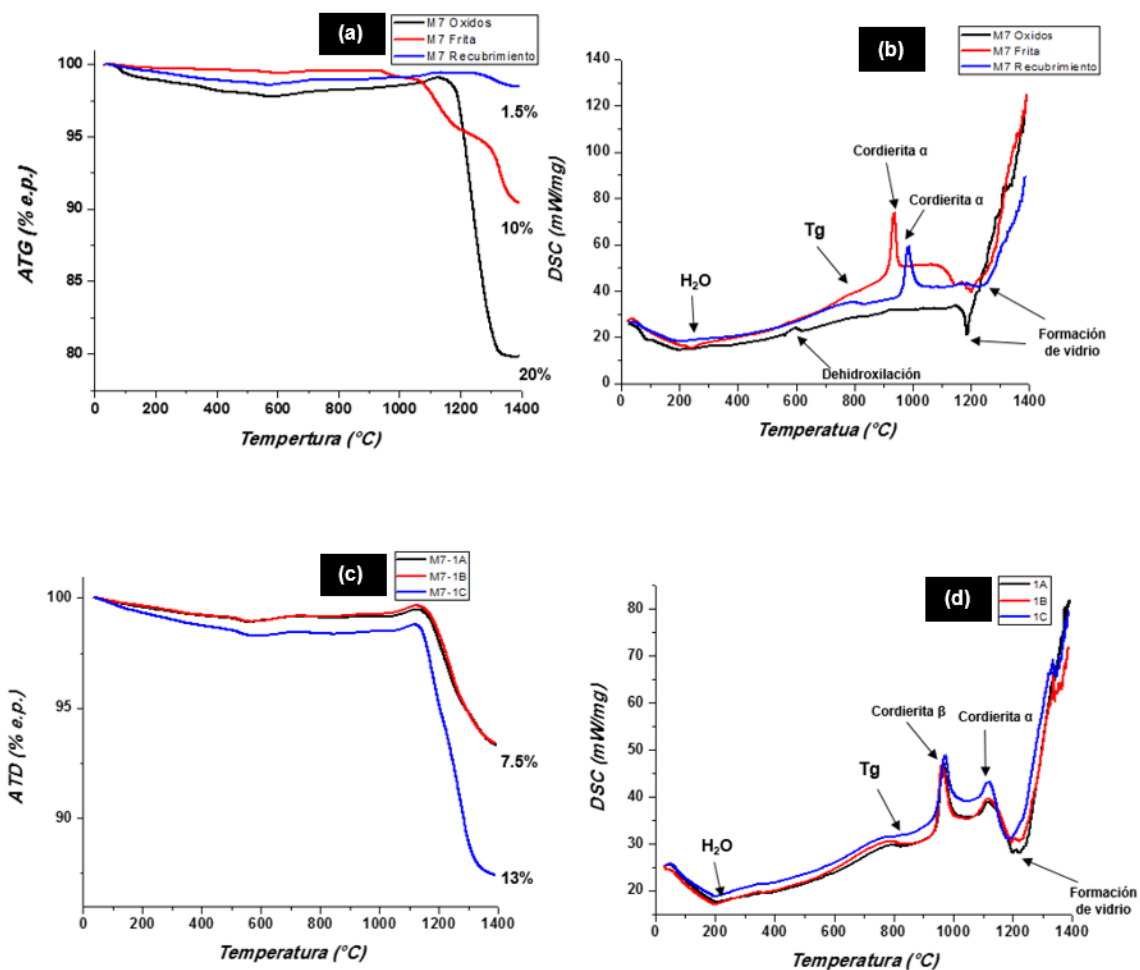
### Pruebas y Resultados

Se realizó un análisis térmico para examinar las fases formadas en las muestras analizadas, buscando el efecto de agregar NiO a la frita para inducir la cristalización, en un rango de temperatura de 25 ° C a 1400 ° C, con atención específica a los resultados en 1200°C. La Figura 1 (a) corresponde a los resultados de ATG, de 3 muestras en las diferentes etapas de preparación, M7 óxidos corresponde a los óxidos sin fundir, M7 Frita y M7 recubrimiento. Se observa una pérdida de peso gradual de 1.5% a 20% para las 3 muestras, es importante mencionar que los óxidos sin fundir es la muestra que tiene la mayor pérdida de peso.

Las curvas de CDB correspondientes a las muestras M7 óxidos, M7 Frita y M7 recubrimiento, se muestran en la Figura 1 (b). Claramente, se puede observar un pico endotérmico alrededor de 200 ° C en todos los casos y está relacionado con el efecto de deshidratación. Los picos característicos correspondientes a la temperatura Tg se ubican entre 700 ° C y 800 ° C, la Tg no disminuyen al aumentar los contenidos de NiO. La Tg es más fácil de identificar para las muestras M7 óxidos y M7 Frita, mostrando un comportamiento similar. Sin embargo, se pueden observar diferencias significativas para los picos exotérmicos para la muestra M7 fritada y M7 recubrimiento en comparación con la muestras M7 óxidos. La muestra M7 Frita muestra un pico exotérmico a una temperatura de 923 ° C, mientras que las muestras M7 recubrimiento presenta un pico exotérmico a una temperatura de 1000 ° C. Finalmente, los picos que aparecen después de 1200°C en las tres muestras corresponde al comienzo de formación de vidrio.

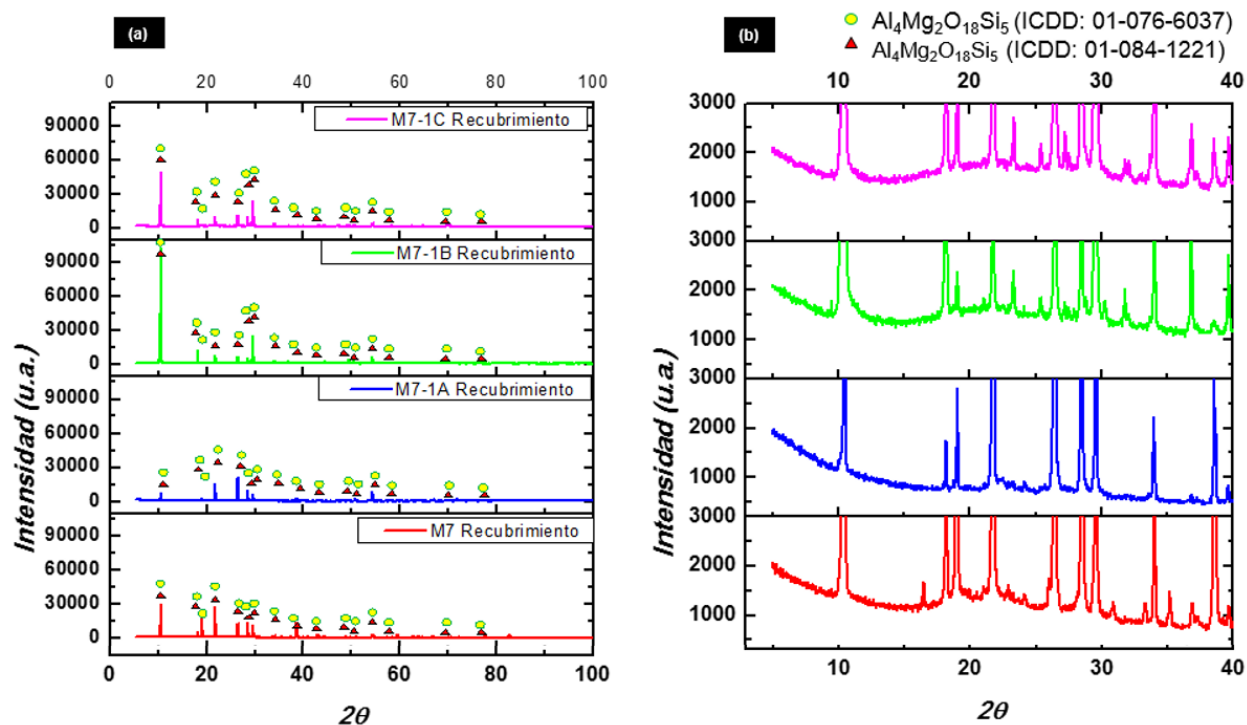
La Figura 1 c) corresponde a los resultados de ATG, de las muestras M7-1A, M7-1B y M7-1C (Tabla 1) donde se puede observar que la mayor pérdida de peso se presenta en la muestra M7-1C que es la que contiene 3% de NiO, muestras que las muestras M7-1B y M7-1C tienen un comportamiento muy similar, presentando una pérdida de peso de 7.5% aproximadamente.

Las curvas de CDB correspondientes a las muestras M7-1A, M7-1B y M7-1C, se muestran en la Figura 1 (b). Claramente, se puede observar un pico endotérmico alrededor de 200 ° C en todos los casos y está relacionado con el efecto de deshidratación. Los picos característicos correspondientes a la temperatura Tg se ubican entre 700 ° C y 800 ° C, la Tg no disminuyen al aumentar los contenidos de NiO. La Tg es más fácil de identificar para las muestras M7-1A y M7-1B óxidos y M7 Frita, mostrando un comportamiento similar. Sin embargo, se pueden observar diferencias significativas para los picos exotérmicos para la muestra M7 fritada y M7 recubrimiento en comparación con la muestras M7 óxidos. La muestra M7 Frita muestra un pico exotérmico a una temperatura de 935 ° C, mientras que las muestras M7 recubrimiento presenta un pico exotérmico a una temperatura de 967 ° C. Finalmente, los picos que aparecen después de 1200°C en las tres muestras corresponde al comienzo de formación de vidrio.



**Figura 1. a) ATG y b) CDB** de las muestras *Óxidos*: 22.5 %  $Al_2O_3$ , 10 %  $MgO$ , 22.5 %  $MoO_3$ , 45 %  $SiO_2$ ; *M7 Frita*: 26.57 %  $Al_2O_3$ , 11.11 %  $MgO$ , 10.97 %  $MoO_3$ , 52.30 %  $SiO_2$ ; *M7 Material del recubrimiento*: 28.17 %  $Al_2O_3$ , 12.22 %  $MgO$ , 3.45 %  $MoO_3$ , 57.13 %  $SiO_2$ ; **b) CDB** de las muestras; **c) ATG y d) CDB** de las muestras *M7-1A Frita*: 26.57 %  $Al_2O_3$ , 11.11 %  $MgO$ , 10.97 %  $MoO_3$ , 52.30 %  $SiO_2$  + 1%  $NiO$ ; *M7-1B Frita*: 26.57 %  $Al_2O_3$ , 11.11 %  $MgO$ , 10.97 %  $MoO_3$ , 52.30 %  $SiO_2$  + 2%  $NiO$  y *M7-1C Frita*: 26.57 %  $Al_2O_3$ , 11.11 %  $MgO$ , 10.97 %  $MoO_3$ , 52.30 %  $SiO_2$  + 3%  $NiO$

La Figura 2 a) muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras analizadas en el desarrollo de este trabajo, identificadas como M7, M7-1A, M7-1B y M7-1C (Tabla 1). Como se puede observar, las fases que sobresalen en las muestras, corresponden a la Cordierita que se presenta como la fase  $\alpha$  con estructura Hexagonal (ICDD: 01-084-1221) y la fase  $\beta$  con estructura ortorrómbica (ICDD: 01-076-6037). En general, las diferencias más notables en los difractogramas de las cuatro muestras es la intensidad de las reflexiones de los planos principales, es importante mencionar que de las fases identificadas, lo que puede relacionarse directamente con la cristalinidad de las fases presentes. En la Figura 2 b) se muestra una ampliación del difractograma de la Figura 2 a), en donde se puede apreciar que existe la presencia de fase vítrea.



**Figura 2.** a) Difractogramas de las muestras M7, M7-1A, M7-1B y M7-1C donde se identifican las fases  $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{O}_{18}\text{Si}_5$  (ICDD: 01-076-6037) con estructura Ortorrónica y  $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{O}_{18}\text{Si}_5$  (ICDD: 01-084-1221) con estructura hexagonal, b) Curva característica de la fase vítrea.

La Figura 3 muestra las micrografías obtenidas por MEB para las muestras M7, M7-1A, M7-1B y M-1C. Todas las muestras se expusieron a un tratamiento térmico de  $1200^\circ\text{C}$  durante 2 horas. La Figura 3 a) muestra las micrografías de la muestra M7, la estructura dendrítica corresponde a la fase cristalina formada después del tratamiento térmico, se asume que puede ser una mezcla de  $\alpha$ -Cordierita y  $\beta$ -cordierita principalmente, la matriz que contiene el fase dendrítica, puede identificarse como una fase vítrea que no cristalizó durante el tratamiento térmico. La Figura 3 b) muestra la micrografía SEM de la muestra M7-1A. Presenta una morfología muy similar en su microestructura sin embargo es evidente que el tamaño es menor, se observa una estructura dendrítica en su mayor parte, vale la pena mencionar que la muestra M7-1A contiene 1% en peso de NiO; en los límites del grano, un pequeño porcentaje de la fase es diferente de la fase dendrítica, se puede ver mediante el contraste de colores, una fase que posiblemente corresponde a la fase vítrea sin cristalizar después del tratamiento térmico. Las Figuras 3 c) y 3 d) corresponden a las microestructuras de las muestras M7-1B y M7-1C, donde se observa una microestructura no dendrítica, a diferencia de las muestras M7 y M7-1A. Es importante mencionar que las muestras M7-1B y M7-1C contiene 2% y 3% en peso de NiO respectivamente.

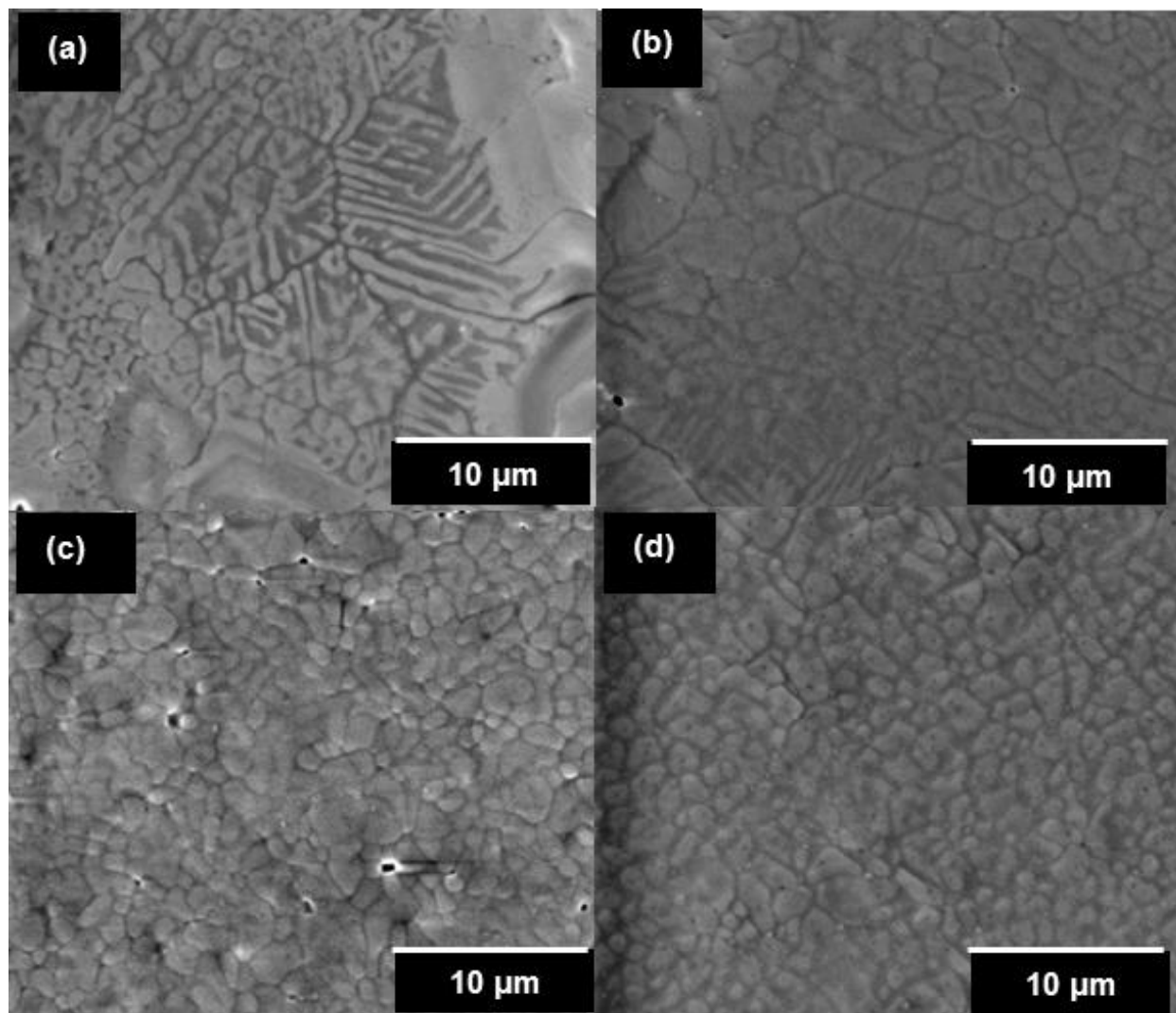


Figura 3. MEB a) M7, b) M7-1A, c) M7-1B y d) M7-1C, después del tratamiento térmico a 1200°C por 2 horas.

### Conclusiones

La formación de cordierita en las muestras procedió a través de la cristalización de varias fases metaestables a diferentes temperaturas.

Por medio de las técnicas de caracterización que se realizaron, se obtuvo la temperatura de transición vítrea en un rango de 790°C a 810°C para todas las muestras analizadas, donde la muestra que contiene 3% de NiO presenta la menor temperatura de transición, la temperatura de cristalización de la cordierita disminuyó 40°C aproximadamente al adicionar 3% de NiO, se observó por medio de los análisis de MEB que al aumentar el % de NiO el tamaño de la morfología disminuye.

### Bibliografía

Alekseeva I, Dymshits O, Golubkov V, Shashkin A, Tsenter M, Zhilin A and ByunW B, Phase transformations in NiO and CoO doped magnesium aluminosilicate glasses nucleated by ZrO<sub>2</sub>, Glass Technol., 46, 187-191, <http://www.ingentaconnect.com/content/sgt/gt/2005/00000046/00000002/art00033>, 2005.

Boberski C and Giess E A, Crystallization of nickel-bearing stoichiometric cordierite glasses, *J. Mater. Sci.*, 29, 67-72, <https://doi.org/10.1007/BF00356574>, **1994**.

Doenitz F D, Russ C and Vogel W, The Coordination Of Ni N In Glasses And Glass-Ceramics Of The System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *J. Non-Cryst. Solids*, 53, 315-324, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90088-6), **1982**.

Golubkov V V, Chuvaeva T I, Dymshits O S, Shashkin A A, Zhilin A A, Byun W-B and Lee K-H, The influence of NiO on phase separation and crystallization of glasses of the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system, *J. Non-Cryst. Solids*, 345/346, 187-191, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.020>, **2004**.

Gregory, A. G. and Veasey, T. J., The crystallization of cordierite glass, *J. Mater. Sci.*, 6, 1312-1321, <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00552045>, **1971**.

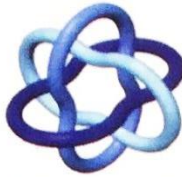
Holand, W. and Beall, G., Principles of Designing Glass-Ceramic Formation, *In Glass-Ceramic Technology*, 1<sup>st</sup> Ed. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, U.S.A., Vol. 1, pp. 1-73, ISBN: 1-57498-107-2, **2002**.

Knickerbocker, S.H., Kumar, A.H., Herron, L.W., Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72, 90-95, **1993**.

Stookey S.D., Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 805-808. DOI: 10.1021/ie50595a022, **1959**.

Tummala, R. R., *Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s*, *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 895-908. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04320.x, **1991**.

Unno, H., Toh, S., Sugawara, J., Hattori, K., Uehara, S., and Matsumura, S., Microstructures of La-Doped Low Thermal Expansion Cordierite Ceramics, *In Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites VII*, The American Ceramic Society, New Jersey, U.S.A., 153-162, DOI:10.1002/9781118217467, **2012**.



Desarrollo Organizacional  
y Empresarial



Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Cd. Juárez 2018

# Certificado

otorgado a

Manuela Alejandra Zalapa-Garibay  
Ana María Arizmendi-Morquecho  
Luis Gonzálo Guillen Anaya  
Simón Yobanny Reyes-López

por su artículo intitulado

Efecto de la Adición del NiO en la Cristalización de un  
Material Vitrocerámico del Sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>- MoO<sub>3</sub>

Artículo No. JJ248

El artículo fue presentado en el congreso desarrollado los días 28-30 de agosto de 2018 en Cd. Juárez, Chihuahua, México, y publicado en (1) el portal de Internet AcademiaJournals.com, con ISSN 1946-5351 online e indización EBSCOHost y (2) el libro electrónico en USB memory stick intitulado "Investigación Interdisciplinaria: Tomo IV" con registro ISBN 978-1-939982-33-9, mismo que tiene código de barras.



**Desarrollo Organizacional  
y Empresarial**

Red Temática de Investigación por Elaboración  
ITCJ UAEME ITTG UNACH UACJ

Dr. Alfonso Aldape Alamillo  
Presidente de la Comisión Organizadora  
Profesor de Ingeniería Industrial  
Instituto Tecnológico de Cd. Juárez, Chihuahua

Dr. Rafael Moras  
Presidente del Comité de Programa  
Editor, AcademiaJournals.com  
Profesor, St. Mary's University, San Antonio, TX, EEUU