

## Comportamiento de la eucryptita a alta temperatura mediante estudio *in situ* por difracción de Rayos X

O. GARCÍA-MORENO, S. KHAINAKOV Y R. TORRECILLAS

Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología, CINN (Consejo Superior de Investigaciones Científicas–Universidad de Oviedo–Principado de Asturias). Parque Tecnológico de Asturias, 33428 Llanera, España

La eucryptita es un aluminosilicato de litio con peculiares propiedades de expansión térmica: posee expansión negativa, es decir, se contrae con el aumento de la temperatura en una de sus orientaciones cristalográficas. Debido a esta singularidad la eucryptita se utiliza en la fabricación de materiales con coeficiente de expansión térmica (CTE) próximo a cero. Para este trabajo, se han sintetizado dos composiciones de eucryptita solución sólida con contenidos en  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  iguales a 1:1:3 y 1:1:2. La síntesis se ha realizado a partir de caolín, carbonato de litio y TEOS o  $\gamma$ -alúmina respectivamente. Los polvos de las dos composiciones de eucryptita se han caracterizado mediante difracción de Rayos X de alta resolución a alta temperatura entre 25 y 1200 °C. Se ha estudiado el efecto de la temperatura en la estructura y la composición mediante la determinación de los parámetros de red y la estructura cristalina. Los cambios observados se han relacionado con las variaciones del CTE con la temperatura de sinterización de materiales basados en estas composiciones.

*Palabras clave:* eucryptita, cristalinidad, DRX, coeficiente de expansión térmica

### High temperature behavior of eucryptite by means of *in situ* X ray diffraction studies

Eucryptite is a lithium aluminosilicate with striking thermal expansion properties: it has negative expansion, i. e. it contracts upon heating in one of its crystallographic dimensions. Due to this characteristic, eucryptite is used in the fabrication of very low coefficient of thermal expansion materials. Two different eucryptite solid solution compositions were synthesized in this study with  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  contents of 1:1:3 and 1:1:2. The synthesis was prepared using kaolinite, lithium carbonate and TEOS and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectively. High resolution X Ray diffraction characterization was performed at high temperature for both compositions between 25 and 1200 °C. The temperature effect on structure and composition was studied by determining cell parameters and crystal structures. The relation between the observed changes and the CTE variations with the sintering temperature of materials based in these compositions was finally determined.

*Keywords:* eucryptite, crystallinity, XRD, coefficient of thermal expansion.

## 1. INTRODUCCIÓN

El interés de los aluminosilicatos de litio (LAS) para su uso como material cerámico alcanzó gran importancia a partir de los años cincuenta con los estudios de Roy et al.(1), en los que se establecieron las relaciones de fases y los diagramas de equilibrio para este sistema. Estos diagramas son aún referencia imprescindible en cualquier estudio del sistema LAS. El peculiar comportamiento en la dilatación térmica de los aluminosilicatos de litio es la característica más interesante de este sistema. También a mediados del siglo pasado, ya se estudiaron estas propiedades con detalle(2), acotando zonas en el diagrama de fases de Roy en las que el coeficiente de dilatación térmica es prácticamente nulo o negativo. Un interesante resumen acerca de estos primeros estudios de materiales cerámicos a base de aluminosilicatos de litio puede encontrarse en (3). El bajo coeficiente de dilatación térmica (CTE o  $\alpha$ ) en este sistema es debido principalmente a las singulares características de las estructuras de la espodumena y de la eucryptita. Ambas son estructuras equivalentes a

la estructura rellena del cuarzo, en la que una porción de los iones Si han sido reemplazados por iones Al, con iones Li compensando la carga en los canales principales de la estructura (4). La fase  $\beta$ - eucryptita es la que muestra una mayor dilatación negativa con la temperatura en el sistema LAS. Su comportamiento expansivo está directamente relacionado con su estructura. El  $\alpha$  volumétrico de la  $\beta$ - eucryptita es negativo en un amplio rango de temperaturas siendo incluso positivos los valores de  $\alpha_a$  y  $\alpha_b$ , debido a que posee un  $\alpha_c$  con valores muy negativos. Estudios previos sobre las propiedades dilatométricas de la  $\beta$ - eucryptita han sido publicados por los autores del presente trabajo (5, 6). En dichos trabajos se ha puesto de manifiesto la necesidad de estudiar de manera más profunda la relación entre las propiedades térmicas y la estructura y composición cristalina en los materiales LAS. Se ha observado (5) una relación entre la temperatura de sinterización de los materiales basados en  $\beta$ - eucryptita y la expansión térmica de los mismos. Con el fin

de conocer los orígenes de dicha relación se ha planteado el estudio que se presenta en este trabajo en el que se pretende observar la evolución con la temperatura de la composición y la estructura de dos composiciones de eucryptita hasta 1200 °C. La relación de la estructura con el comportamiento expansivo de la  $\beta$ -eucryptita ha sido estudiada por otros autores (7) mediante el estudio por Rietveld, combinando datos de Rayos X (sincrotrón) y neutrones, pero la máxima temperatura fue 600 °C para dicho trabajo; y también ha sido estudiada mediante datos de Rayos X de monocristal (8, 9).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis de la $\beta$ - eucryptita

La síntesis de las composiciones en el sistema LAS objeto de este estudio se ha llevado a cabo a partir de carbonato de litio  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de VWR Prolabo Reactpur (99%) y caolín "Arcano" de Moltuval (composición química:  $\text{SiO}_2$  49.65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  33.17%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.32%,  $\text{MgO}$  0.27%,  $\text{CaO}$  0.16%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.05%,  $\text{K}_2\text{O}$  0.21%  $\text{TiO}_2$  0.15%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.02%, L.O.I 16.16%), de manera similar a lo propuesto por (10). Se sintetizaron dos composiciones de eucryptita solución sólida con  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  iguales a 1:1:3 (muestra L3) y 1:1:2 (muestra L2), los contenidos en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  han tenido que ajustarse mediante la adición de tetraetilortosilicato (TEOS) de Sigma Aldrich (99.5%) para la muestra L3 y la adición de  $\gamma$ - alúmina para la muestra L2. La síntesis por mezcla de polvos se realizó dispersando el carbonato de litio y el caolín en etanol, tras lo cual se añadió el TEOS disuelto en etanol o la dispersión de  $\gamma$ - alúmina en su caso. Tras agitación mecánica hasta la evaporación del disolvente, los polvos fueron tamizados para su posterior calcinación en un horno hasta 900 °C. Estos polvos fueron los utilizados para la caracterización por difracción de Rayos X a temperatura ambiente y alta temperatura. Así mismo, se realizaron calcinaciones a temperaturas superiores (1100, 1200 y 1300 °C) de ambos polvos en horno convencional, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min y una estancia a la

máxima temperatura de 2 horas con enfriamiento libre. Los polvos se prensaron isostáticamente en forma de cilindros y fueron también sinterizados en horno convencional a 1100 °C y 1350 °C, con idéntica rampa y estancia. El comportamiento térmico de los cilindros sinterizados se estudió en un dilatómetro Netzsch DIL 402C, con portamuestras y palpador de sílice fundida, enfriado mediante un dispositivo de nitrógeno líquido acoplado, con el cual se pueden alcanzar temperaturas de hasta -180 °C. El intervalo de temperaturas estudiado está comprendido entre -150 y 450 °C.

### 2.2. Difracción de Rayos X a alta temperatura

Los polvos calcinados de L2 y L3 fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X de alta resolución a temperatura entre 25 y 1200 °C. Los difractogramas de polvo se obtuvieron en un difractómetro de Rayos X X'Pert PRO MPD X-ray con detector PIXcel en horno Anton Paar HTK-1200N, operando con geometría Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ) y radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), con paso de 0.0131° y 270 segundos. Los difractogramas se obtuvieron en el rango 15 - 90° de  $2\theta$  con una rampa de calentamiento entre temperaturas de medida de 5 °C/min. Para el refinamiento por el método Rietveld hemos utilizado el programa H'Pert Highscore Plus v. 2.2.d. En el refinamiento se utilizaron como patrones las fases asignadas en la etapa previa. Al principio, se refinaron factores de escala y de fondo, seguidos por los parámetros de celda unidad y cero del goniómetro, y luego los perfiles de los picos. El límite de detección para el análisis cuantitativo realizado es 0.07%.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los experimentos de difracción de Rayos X a alta temperatura han permitido obtener los datos de la variación de los parámetros de celda para la fase  $\beta$ -eucryptita con el incremento de temperatura para las dos composiciones L2 y L3 estudiadas. Dichos resultados se han representado en

TABLA 1. VARIACIÓN DE A, C Y RELACIÓN C/A CON LA TEMPERATURA EN MUESTRAS DE LAS COMPOSICIONES L2 Y L3 TRATADAS TÉRMICAMENTE EN HORNO CONVENCIONAL.

L2			
T (°C)	a (Å)	c (Å)	c/a
900	10.50634 ± 0.00063	11.16628 ± 0.00080	1.06281
1100	10.50010 ± 0.00033	11.16125 ± 0.00035	1.06296
1200	10.50933 ± 0.00015	11.17736 ± 0.00018	1.06385
1300	10.50649 ± 0.00013	11.18087 ± 0.00019	1.06418
L3			
T (°C)	a (Å)	c (Å)	c/a
900	10.49322 ± 0.00065	10.96863 ± 0.00113	1.04531
1100	10.55194 ± 0.00066	10.92498 ± 0.00209	1.03535
1200	10.55508 ± 0.00070	10.88464 ± 0.00158	1.03122
1300	10.49083 ± 0.00023	11.02832 ± 0.00040	1.05123

la gráfica que se muestra en la Figura 1. En ambos casos hasta 900 °C la eucryptita se presenta como superestructura (con los valores de parámetros de celda doblados) y a partir de 1000 °C la superestructura desaparece, lo que se ha reflejado en la gráfica de la Figura 1 con la doble entrada del eje *y*. Tanto para la composición L2 como para la composición L3, con el aumento de la temperatura se observa un aumento en los valores del eje *a*(=*b*) y un descenso en los valores del eje *c*. Estas variaciones están de acuerdo con estudios previos sobre monocristal de eucryptita (9) y en polvo hasta 600 °C (7).

Las variaciones de la relación *c/a* para ambas composiciones con la variación de la temperatura se muestran en la Tabla 1 para los refinamientos sobre los datos obtenidos a partir de las muestras tratadas térmicamente en horno convencional para dicha composición. Dichas muestras son las que nos proporcionan datos más realistas a la hora de interpretar los resultados, en relación con los datos obtenidos *in situ*, ya que durante el enfriamiento en las muestras tratadas térmicamente en horno convencional, sus estructuras han sido reequilibradas hasta temperatura ambiente con el consecuente reordenamiento en la estructura, sin embargo, en las muestras tratadas *in situ* no se da esa reordenación. Las variaciones en la relación *c/a* pueden relacionarse con las variaciones en los volúmenes de expansión (7), de tal manera que un descenso en la relación *c/a* indicaría un aumento en el desorden en la estructura, lo que provoca una menor anisotropía en la expansión (menor diferencia entre  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$ ). Sin embargo, en la Tabla 1 puede observarse cómo para la muestra L2, la relación *c/a* aumenta con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, lo que indicaría una mayor anisotropía en la expansión relacionada con la proporción orden/desorden en la estructura. La misma tendencia ha sido observada para L3 en la que la relación *c/a* pasa de 1.04579 a 1.05134 entre 900 y 1300 °C, aunque los datos para temperaturas intermedias no siguen la tendencia en la muestra L3, caso que sigue en el momento bajo investigación. Este comportamiento se ve reflejado para ambas composiciones en los datos dilatométricos que se han obtenido para las muestras sinterizadas a alta temperatura y que se describen más adelante.

Estos son los resultados para la fase eucryptita, pero los datos de difracción de Rayos X *in situ* también han permitido hacer una estimación de los porcentajes de eucryptita y espodumena presentes en las muestras en polvo. Los resultados de esta estimación realizada mediante el método Rietveld se muestran en la Tabla 2 para ambas composiciones.

Como puede observarse, los porcentajes de espodumena presentes son prácticamente trazas para la composición L2 y también muy bajos para L3. La tendencia de las variaciones con la temperatura son idénticas en ambos casos, disminuyendo hasta 1000 °C y con un aumento a mayores temperaturas, donde la transformación de eucryptita a espodumena se ve favorecida (1). Es importante tener en cuenta la contribución de la espodumena en el volumen de la muestra ya que es la eucryptita la que muestra un comportamiento expansivo negativo y no la espodumena (2), por lo que si ésta última se presentara en una proporción volumétrica mayor podría tener su influencia en el CTE final de la muestra. No es el caso de las dos composiciones estudiadas, donde vemos que como mucho se ha estimado un 3.5% de espodumena en L3 a 1200 °C, lo que tendría muy poca influencia, más aún teniendo en cuenta que aunque con CTE positivo, la espodumena presenta un CTE muy próximo a cero.

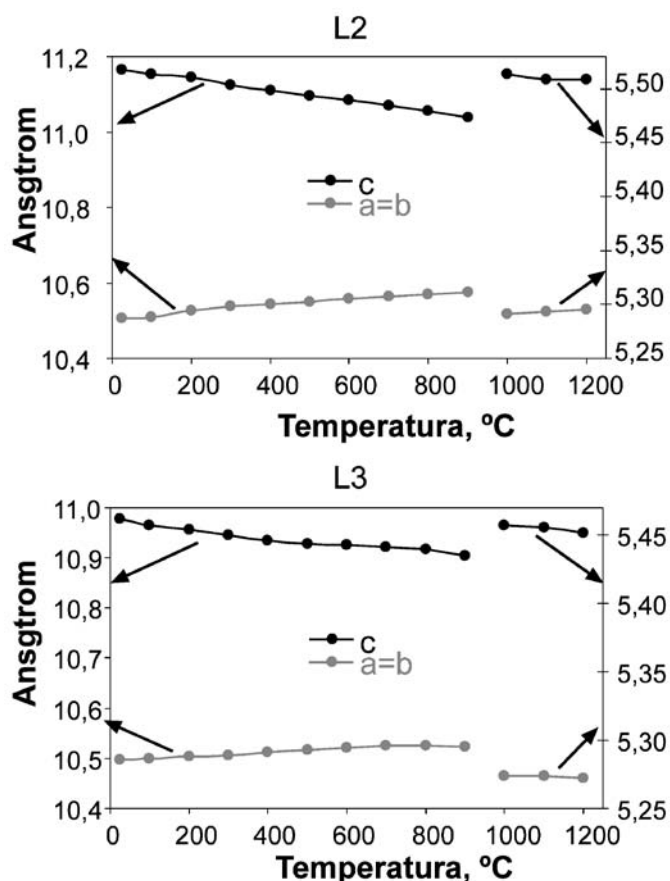


Figura 1. Parámetros de la celda correspondientes a la superestructura y estructura (a partir de 1000 °C) de las dos composiciones de eucryptita estudiadas por DRX *in situ*.

TABLA 2. ESTIMACIÓN DEL PORCENTAJE EN PESO DE EUCRIPTITA Y ESPODUMENA DE LAS DOS COMPOSICIONES CON EL AUMENTO DE LA TEMPERATURA A PARTIR DE LOS DATOS DE DRX *IN SITU* MEDIANTE EL MÉTODO RIETVELD, CON SU DESVIACIÓN ESTÁNDAR ENTRE PARÉNTESIS.

L2		
T (°C)	wt.% β- eucryptita	wt.% espodumena
25	99.0(6)	1.0(4)
500	99.5(4)	0.5(2)
900	99.7(3)	0.3(2)
1000	99.1(3)	0.9(3)
1200	98.0(8)	2.0(4)
L3		
25	97.7(6)	2.3(5)
500	97.6(8)	2.4(4)
900	97.8(7)	2.2(3)
1000	99.0(5)	1.0(3)
1200	96.5(9)	3.5(6)

Centrándonos por tanto en la fase eucryptita se podría intentar establecer una relación entre las variaciones de los parámetros de celda y la composición. A la vista de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta los datos cristalográficos para esta fase en el ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) esta relación no es tan directa. La Tabla 3 muestra estos datos para 12 fichas, donde vemos que los parámetros de la celda unidad establecidos para la eucryptita incluso con la misma composición son confusos (11-16). Este hecho muestra que, aunque los datos obtenidos en alta resolución son buenos, es imposible establecer la estructura en sistemas tan complejos, para el refinamiento de las posiciones de los átomos en la estructura mediante los datos de difracción de Rayos X. A la hora de buscar información en el ICSD vemos que la composición exacta para la  $\beta$ - eucryptita también es imprecisa. Es por ese motivo que no se ha podido avanzar más en los datos sobre la estructura. Sería necesario conocer la composición exacta de la eucryptita para cada temperatura o el estudio de las muestras por difracción de neutrones, técnica por la cual sería posible refinar las estructuras con elementos ligeros y con átomos como el Al y Si, que tienen muy pequeña diferencia en la cantidad de electrones entre ellos.

Con el fin de obtener datos más precisos y próximos a la realidad en cuanto al tamaño de cristalitas de las dos composiciones de eucryptita estudiadas se han utilizado también los datos de los difractogramas a temperatura ambiente de las muestras calcinadas a distintas temperaturas en horno convencional. La Figura 2 muestra los datos de anchura de pico de las muestras L2 y L3. Para ello se ha utilizado el parámetro FWHM del pico correspondiente al plano (101). Se observa una disminución del FWHM para ambas composiciones con el aumento de la temperatura lo que indica un aumento del tamaño de cristalitas con la temperatura. A partir de 1100 °C el descenso del FWHM es más acusado para la composición L3 y se mantiene más constante para L2.

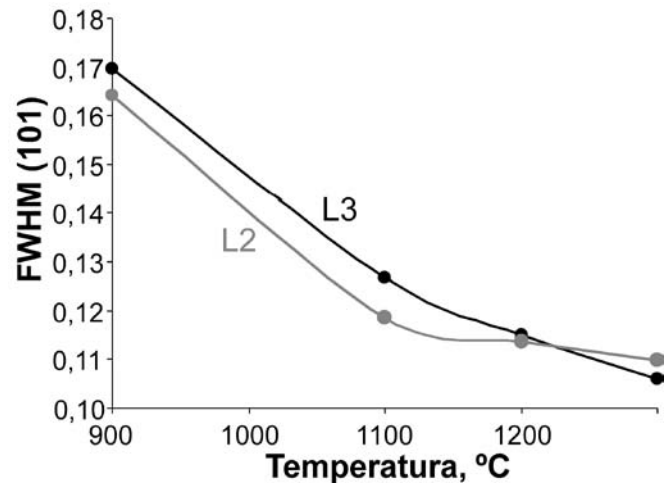


Figura 2. FWHM del pico correspondiente al plano (101) de  $\beta$ - eucryptita para las muestras tratadas térmicamente a distintas temperaturas.

Los resultados de la variación de los tamaños con la temperatura se muestran en la Figura 3. Para estimar el tamaño de cristalitas se ha utilizado el algoritmo de Scherrer (17, 18). Ambas composiciones muestran un tamaño inicial de aproximadamente 90 nm. El aumento del tamaño de cristalitas es más notable en la composición L3 que llega a alcanzar 290 nm a 1300 °C de forma gradual. Para L2, la variación es menos acusada a partir de 1100 °C el tamaño aumenta de 200 a 255 nm.

Por último, se presentan a continuación los datos de dilatometría para las muestras sinterizadas correspondientes a las composiciones L2 y L3 caracterizadas hasta ahora mediante difracción de Rayos X. Estas composiciones y otras soluciones sólidas en el sistema LAS han sido estudiadas desde el punto de vista de su expansión térmica en (5). Los valores de CTE o

TABLA 3. DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA LA  $\beta$ - EUCRYPTITA EN EL ICSD

CCode	Año	Grupo Espacial	Fórmula	Celda unidad
64911	1972	P6222	$(\text{Li Al} (\text{Si O})_4)_{0.5}$	5.2409 5.2409 5.5875 90 90 120
2935	1972	P6222	$\text{Li}_2 (\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_6)$	5.2409 5.2409 5.5875 90 90 120
42499	1972	P6222	$\text{Li} (\text{Al Si O})_4$	5.241 5.241 11.175 90 90 120
32594	1979	P6222	$\text{Li}_{0.9} \text{Al Si O}_4$	5.26 5.26 11.095 90 90 120
38167	1948	P6222	$\text{Li} (\text{Al Si O})_4$	5.27 5.27 11.25 90 90 120
64746	1972	P6422	$\text{Li} (\text{Al Si O})_4$	10.4818 10.4818 11.175 90 90 120
24888	1970	P6422	$\text{Li} (\text{Al Si O})_4$	10.4918 10.4918 11.1749 90 90 120
32595	1979	P6222	$\text{Li} (\text{Al Si O})_4$	10.502 10.502 11.185 90 90 120
24897	1970	P6222	$\text{Li Al} (\text{Si}_2 \text{O}_6)$	5.217 5.217 5.464 90 90 120
69221	1990	P6222	$\text{Li} (\text{Al Si}_2 \text{O}_6)$	5.226 5.226 5.465 90 90 120
24896	1970	P6222	$\text{Li}_{1.146} \text{Al}_{1.32} \text{Si}_{1.68} \text{O}_6$	5.238 5.238 5.472 90 90 120
240704	2007	P6222	$\text{Li}_{1.44} (\text{Al}_{1.44} \text{Si}_{1.56}) \text{O}_6$	5.2654 5.2654 5.624 90 90 120

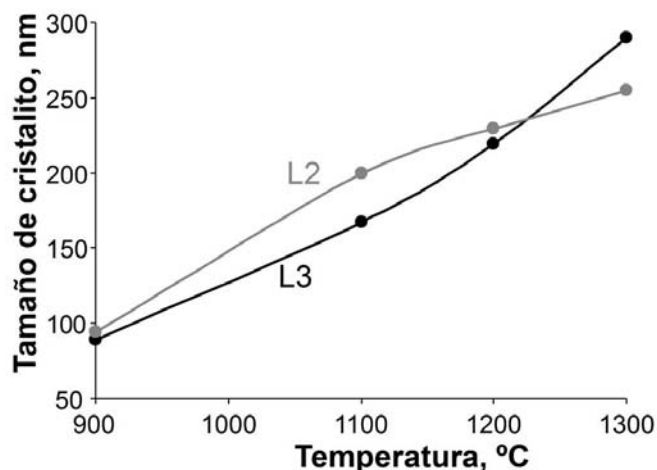


Figura 3. Tamaño de cristalitas de  $\beta$ - eucryptita de las muestras tratadas térmicamente a distintas temperatura.

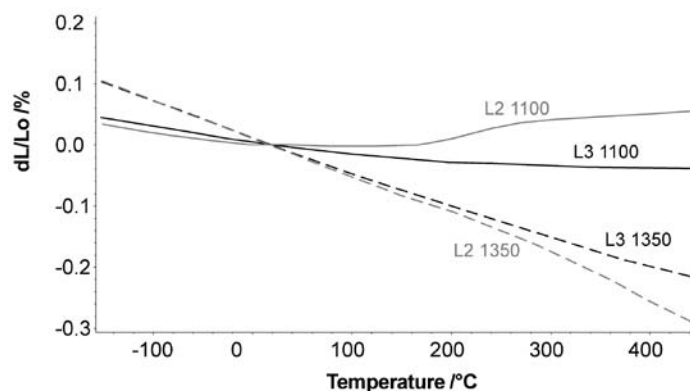


Figura 4. Dilatometrías de las muestras sinterizadas con las composiciones estudiadas incluyendo el rango criogénico. L2 color gris, L3 color negro, trazo continuo 1100 °C y trazo discontinuo 1350 °C.

$\alpha$  técnico para las dos muestras sinterizadas a 1100 °C son  $0.3 \times 10^{-6}$  y  $-0.9 \times 10^{-6}$  para L2 y L3, respectivamente, y a 1350 °C son  $-6.6 \times 10^{-6}$  y  $-4.86 \times 10^{-6}$  para L2 y L3, respectivamente. El rango de temperaturas para estos valores de CTE es -150 a 450 °C. Se ha estudiado este rango de temperaturas para la variación del CTE por su interés como material para su aplicación como posible sustrato en espejos de satélites espaciales, donde la temperatura de funcionamiento incluye este rango criogénico. Las dilataciones de estas dos muestras se muestran en la Figura 4 para ambas temperaturas de sinterización. En (5) se mostraron las variaciones del CTE con la temperatura de sinterización y se discutió cómo a mayores temperaturas de sinterización se observan valores de CTE más negativos para las mismas composiciones en el mismo rango de temperaturas. Esto también ha sido observado en las muestras estudiadas en el presente trabajo, como se muestra en la Figura 4, donde la elongación es más negativa para las muestras sinterizadas a 1350 °C. Como se discutió anteriormente para los datos de la relación  $c/a$ , estas variaciones del valor de  $\alpha$  volumétrico o CTE están de acuerdo con un aumento en la proporción de orden/desorden en la estructura en las muestras sinterizadas a mayor temperatura. A alta temperatura el orden es menor, pero se observa que al enfriarse a temperatura ambiente el grado de orden que alcanzan las muestras que han estado sometidas a una mayor temperatura es mayor.

Con respecto al cambio de signo en la curva de expansión observado para las muestras L2 y L3, este es mucho más acusado en L2, composición que corresponde con la de la eucryptita (1:1:2). Este cambio de signo en torno a 250 °C ha sido también observado en otros trabajos con esta composición (6, 19) y su interpretación debe estar relacionada con los cambios en los parámetros  $a$  y  $c$  con el aumento de la temperatura en la estructura ordenada, que es la que predomina en ese rango de temperaturas.

En cualquier caso, debe destacarse que el valor del CTE varía en función de la estructura ordenada/desordenada de la  $\beta$ - eucryptita y este hecho no sólo depende de la temperatura a la que haya sido sometida la muestra si no de la historia térmica de la misma, que puede condicionar el grado de orden/desorden.

#### 4. CONCLUSIONES

El estudio *in situ* de las composiciones L2 y L3 revela que:

- Ambas composiciones de eucryptita presentan superestructura hasta 900 °C
- Se han detectado trazas de espodumena en ambas composiciones cuyo porcentaje desciende con la temperatura y parece aumentar de nuevo a partir de 1200 °C
- Con el aumento de la temperatura se observa un descenso en los valores de  $c$  y un aumento en los de  $a(=b)$

En las muestras tratadas térmicamente en horno convencional:

- Se observa un aumento del parámetro FWHM con la temperatura, sobre todo a 1100 °C y el tamaño medio de los cristales es similar para ambas composiciones y varía desde los 90 nm a 900 °C a cerca de 300nm a 1300 °C
- Las variaciones de  $c/a$  con la temperatura están de acuerdo con trabajos previos y tienen relación con el grado de orden/desorden en la estructura. Estas variaciones tienen su influencia en el coeficiente de expansión térmica de tal manera que las muestras tratadas térmicamente a mayor temperatura consiguen un mayor grado de orden en el enfriamiento a temperatura ambiente con una mayor relación  $c/a$  y una mayor anisotropía de expansión.

## REFERENCIAS

- (1) Roy, R., Roy, D.M., y Osborn, E.F., "Compositional and stability relationships among the Lithium Aluminosilicates: Eucryptite, Spodumene and Petalite". *J. Am. Ceram. Soc.* 33 [5] 152-159 (1950).
- (2) Smoke, J., "Ceramic composition having negative linear thermal expansion". *J. Am. Ceram. Soc.* 34 [3] 87-90 (1951).
- (3) Gonzalez Peña, J.M., "Materiales cerámicos de bajo coeficiente de dilatación, a base de silicoaluminatos de litio". *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid.* 7 [3] 333-355 (1968).
- (4) Roy, R., Agrawal, D.K., y McKinsty, H.A., "Very Low Thermal-Expansion Coefficient Materials". *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19 59-81 (1989).
- (5) García-Moreno, O., Fernández, A., Khainakov, S., y Torrecillas, R., "Negative thermal expansion of lithium aluminosilicate ceramics at cryogenic temperatures". *Scripta Mater.* 63 170-173 (2010).
- (6) García-Moreno, O., Fernández, A., y Torrecillas, R., "Solid state sintering of very low and negative thermal expansion ceramics by Spark Plasma Sintering". *Ceram. Int.* 37 [3] 1079-1083 (2011).
- (7) Xu, H., "Structural mechanisms underlying near-zero thermal expansion in beta-eucryptite: A combined synchrotron x-ray and neutron Rietveld analysis". *J. Mater. Res.* 14 [7] 3138-3151 (1999).
- (8) Tscherry, V. y Schulz, H., "Structure and superstructure of  $\beta$ -eucryptite". *Die Naturwissenschaften* 57 [4] 194 (1970).
- (9) Pillars, W.W. y Peacor, D.R., "Crystal structure of beta eucryptite as a function of temperature". *Am. Mineral.* 58 [7-8] 681-690 (1973).
- (10) García Verduch, A. y Moya, J.S., "Formación de eucryptita a partir de caolín y carbonato de litio". *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid.* 9 [6] 697-720 (1970).
- (11) Tscherry, V., Schulz, H., y Laves, F., "Average and super structure of beta eucryptite (LiAlSiO<sub>4</sub>) .1. Average structure". *Zeitschrift Fur Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie* 135 [3-4] 161-& (1972).
- (12) Schulz, H. y Tscherry, V., "Structural relations between low- temperature and high- temperature forms of beta-eucryptite (LiAlSiO<sub>4</sub>) and low and high quartz. II. High- temperature form of beta- eucryptite and high quartz ". *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry B* 28 [JUL15] 2174-& (1972).
- (13) Guth, H. y Heger, G. *Temperature dependence of the crytal structure of the one-dimensional Li+ conductor beta- eucryptite LiAlSiO<sub>4</sub>*. in *Fasta Ione Transp. Solids: Elektrodes, Elktrolytes*. 1979: Proc. Int. Conf.
- (14) Li, C.T., "The crystal structure of Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (High-quartz solid solution)". *Z. Kristallog., Kristallgeom., Kristallchem.* 132 [1-2] 118-128 (1970).
- (15) Mueller, G., Paulus, H., y Stiefel, J., "Synthesis and structure of beta-quartz type Na<sub>0.5</sub>H<sub>0.5</sub>AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> as compared to LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>". *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Monatshefte* 11 493-503 (1990).
- (16) Graia, M., Ksiksi, R., y Driss, A., "Li<sub>1,44</sub>Al<sub>1,44</sub>Si<sub>1,56</sub>O<sub>6</sub>". *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* 63 I3-I4 (2007).
- (17) Scherrer, P., "Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen." *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 2 96-100 (1918).
- (18) Klug, H.P. y Alexander, L.E., *X-ray Diffraction Procedures*, ed. Wiley. 1974, New York.
- (19) Mandal, S., Chakrabarti, S., Das, S.K., y Ghatak, S., "Synthesis of low expansion ceramics in lithia-alumina-silica system with zirconia additive using the powder precursor in the form of hydroxyhydrogel". *Ceram. Int.* 33 [2] 123-132 (2007).

Recibido: 18/12/2010

Aceptado: 27/7/2011

