



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID**

**Facultad de Ciencias**

Departamento de Química Inorgánica

**SÍNTESIS Y PROCESAMIENTO COLOIDAL DE  
NANOCOMPOSITOS DE ALÚMINA-MULLITA**

Memoria presentada por:

**Olga Burgos Montes**

***Para optar al grado de  
Doctora en Ciencias Químicas***

Bajo la dirección de:

**Dr. Rodrigo Moreno Botella**

Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.)

***Madrid 2008***



*A mis padres, mis “tres” hermanos.*

*A Jose.*



*Quiero agradecer a todas aquellas personas e instituciones que de una forma u otra han colaborado en la realización de la tesis. A todos ellos GRACIAS.*

*Al Dr. Rodrigo Moreno, director de este trabajo, por su apoyo, comprensión y confianza a lo largo de estos años.*

*Al Dr. Vicente Fernández Herrero, realmente esta tesis (como muchas otras) comenzó gracias a su consejo y orientación al término de la licenciatura.*

*A todo mi grupo de trabajo: Dra. Carmen Baudín, Dra. Maite Colomer, Dr. Juan Carlos Fariñas, Dra. Begoña Ferrari, Dra. Maribel Nieto, Dr. Javier Sánchez y Dra. Maribel Santacruz, cada uno de ellos ha puesto su granito de arena en esta tesis y me han ayudado cuando lo he necesitado.*

*To Laboratoire Technologie des Poudres (EPFL, Suiza), to Carlos, Sandrine, Uli and Karin for their warm welcome and support the three months that I spend there. Specially to Dr. Paul Bowen for this help, advice and affection. Y a Marta que puso la guinda española el último mes y medio.*

*A la Dra. Ana Lía Cavalieri por el tiempo compartido y, sobre todo, por su paciencia y ayuda en mis momentos de agobio.*

*Al Dr. Luis Llanes y el Dr. Emilio Jiménez, Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería de la Universidad Politécnica de Cataluña, por su colaboración en la realización de los ensayos mecánicos.*

*A todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio que me ha hecho sentirme muy a gusto estos cuatro años. En especial a Soco, Marisa, Luque, Luis, Enrique, Antonio Chelo, Paloma, Inma, Ángel, Bartolo, Isabelita, Maritere..... Muchísimas gracias a Paco (taller), a los chicos de mantenimiento y a los informáticos (Carlos y Paco) que me han ayudado en el final de la tesis cuando todas las cosas se torcían*

*A todos los becarios y compañeros que han pasado por el Instituto con los que he compartido muy buenos momentos. En particular a Cris, Yoli, Fernando y Pili que siempre han estado dispuestos a escucharme y animarme. A mis compis de despacho (Yoli, Eva y Berta), por todos los buenos momentos y su gran apoyo durante el duro periodo de la escritura. Al grupito de amigos que hemos formado que con los años se ha ido ampliando (Tere, Javi Guzmán, Emilio, Isa y Sofi), que me han arropado y con los*

*que me he divertido muchísimo. A Caro (la madre de la artista) siempre dispuesta a ayudarme sin importarte el tiempo.*

*A Jose, mi gran apoyo, muchísimas gracias por todo lo que hemos vivido estos cuatro años, y sobretodo, por tu humor, siempre eres capaz de hacerme reír.*

*A mis padres por todo y principalmente por enseñarme a crecer, a Jaime uno de los grandes pilares de mi vida, a Carlos que me ha enseñado lo que importa en la vida, a Maite mi gran amiga, a Laura mi gran pasión y a toda mi familia (mis segundos padres, mis tíos y mis primos) que a lo largo de mi vida siempre han estado a mi lado. Y quiero dar las gracias con especial cariño; a Goyito y a la abuela Antonia, mis dos fans más forofos, que siempre han tenido fe ciega en mí.*

*A todos mis amigos de fuera del ICV que han sabido entender mis ausencias estos últimos meses y se han esforzado en entender mi tesis. En particular a Cris, Hugo, Ana, Maite y Ángela. Y como no, a Claudia que estos meses con cada una de sus sonrisas me ha hecho desconectar de la tesis.*

Este Tesis he sido realizada en Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). Se enmarca en los proyectos financiados por los proyectos CICYT MAT2003-00836, MAT2006-01038 y MAT2006-13480.

El autor agradece la financiación otorgada por el Ministerio de Educación y Ciencia mediante la concesión de una beca FPI (BES-2004-4354) gracias a la cual ha sido posible la realización de este trabajo.





## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>7</b>
<b>1. MATERIALES ALÚMINA-MULLITA.....</b>	<b>7</b>
<b>2. MULLITA.....</b>	<b>11</b>
2.1. GENERALIDADES.....	11
2.1.1. Sistema Alúmina-Sílice.....	11
2.1.2. Estructura de la mullita.....	15
2.2. SÍNTESIS DE MULLITA.....	18
2.2.1. Métodos convencionales.....	18
2.2.2. Métodos no convencionales.....	20
2.2.3. Principales características de los métodos de síntesis.....	28
2.2.4. Síntesis por combustión.....	30
2.2.5. Síntesis por heterocoagulación.....	37
<b>3. PROCESAMIENTO CERÁMICO.....</b>	<b>49</b>
3.1. GENERALIDADES.....	49
3.2. PROCESAMIENTO COLOIDAL.....	50
3.2.1. Conformado coloidal.....	51
<b>4. SINTERIZACIÓN.....</b>	<b>53</b>
4.1. SINTERIZACIÓN EN ESTADO SÓLIDO.....	53
4.2. SINTERIZACIÓN EN PRESENCIA DE UNA FASE LÍQUIDA.....	53
4.3. SINTERIZACIÓN REACTIVA.....	54

<b>CAPÍTULO II. OBJETIVOS.....</b>	<b>65</b>
<b>CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>69</b>
<b>1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>69</b>
1.1. SÍNTESIS DE MULLITA.....	69
1.1.1. Síntesis por combustión.....	69
1.1.2. Síntesis por reacción de alúmina y sílice a partir de suspensiones.....	75
1.2. ALÚMINA-MULLITA.....	82
<b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>85</b>
2.1. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS.....	85
2.1.1. Superficie específica.....	85
2.1.2. Densidad.....	85
2.1.3. Difracción de Rayos X.....	86
2.1.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	87
2.1.5. Tamaño de partícula.....	87
2.1.6. Diámetro de BET y factor de aglomeración.....	91
2.1.7. Análisis químico. ICP-AES.....	91
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSPENSIONES.....	92
2.2.1. Potencial zeta.....	92

2.2.2. Potenciales de Interacción. Programa Hamaker.....	93
2.2.3. Reómetro.....	97
2.2.4. Sedimentación.....	97
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS.....	99
2.3.1. Densidad en verde.....	99
2.3.2. Dilatometría.....	99
2.3.3. Densidad sinterizado.....	100
2.3.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	101
2.3.5. Propiedades mecánicas.....	101
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>109</b>
<b>1. SÍNTESIS DE MULLITA.....</b>	<b>109</b>
1.1. SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN.....	109
1.1.1. TEOS como fuente de Si.....	109
1.1.2. Sílice coloidal como fuente de Si.....	111
1.2. SÍNTESIS POR REACCIÓN DE ALÚMINA Y SÍLICE A PARTIR DE SUSPENSIONES .....	132
1.2.1. Caracterización de polvos comerciales.....	132
1.2.2. Molienda de alúmina mediante el diseño estadístico de experimentos.....	134
1.2.3. Estudio de los potenciales de interacción entre partículas de alúmina y sílice.....	140
1.2.3.1. Síntesis por heterocoagulación.....	142

1.2.3.2. Síntesis por dispersión.....	146
<b>2. PROCESAMIENTO COLOIDAL.....</b>	<b>154</b>
2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA...154	
2.2. COLOIDEQUÍMICA DE SUSPENSIONES.....158	
2.3. REOLOGÍA DE SUSPENSIONES.....172	
2.4. CONSOLIDACIÓN Y CARACTERIZACIÓN EN VERDE.....189	
2.4.1. Densidad en verde.....189	
2.4.2. Sinterización dinámica.....190	
2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS SINTERIZADOS.....196	
2.5.1. Densidad sinterizada.....196	
2.5.2. Microestructura.....197	
2.5.3. Comportamiento mecánico.....202	
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>218</b>
<b>CAPÍTULO VI. REFERENCIAS.....</b>	<b>223</b>



# **I. INTRODUCCIÓN**



## 1. MATERIALES ALÚMINA-MULLITA

Los materiales de alúmina constituyen uno de los grupos de materiales cerámicos más importantes y más ampliamente utilizados en aplicaciones estructurales, debido a sus excelentes propiedades mecánicas. La alúmina tiene una alta dureza y alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, alta resistencia a la corrosión por los agentes químicos y muy alta resistencia a la corrosión a alta temperatura y alta estabilidad térmica, ya que no sufre deformación plástica hasta los 1200°C y no se producen transformaciones de fase. Además, es posible obtener una gama muy amplia de materiales por diferentes métodos; por ejemplo, colaje, prensado, inyección, etc., a bajo coste. Sin embargo, su principal inconveniente es su baja tolerancia a los defectos y su baja resistencia al choque térmico, lo que redundará en un comportamiento termomecánico poco fiable (tabla 1)<sup>[1,2]</sup>.

Una de las posibles alternativas a este problema consiste en la adición de una segunda fase cristalina compatible químicamente con la alúmina y que mejore las propiedades de ésta. Por ejemplo, en materiales con presencia de dos fases cristalinas puede mejorar la tensión de fractura, así como la resistencia al desgaste. La incorporación de una segunda fase con menor coeficiente de dilatación y módulo de elasticidad permite mejorar las propiedades del material de alúmina. En este contexto, la mullita, de composición  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  y único compuesto estable en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , se perfila como uno de los mejores candidatos para aumentar la respuesta al choque térmico en materiales de base alúmina. La mullita, aunque no posee unas propiedades mecánicas muy buenas a temperatura ambiente, es un material con un excelente comportamiento a alta temperatura. La mullita se caracteriza por presentar baja constante dieléctrica, bajo coeficiente de expansión, alto punto de fusión, alta resistencia a la fluencia y alta estabilidad mecánica a altas temperaturas, presentando una mejor respuesta al choque térmico que la alúmina. Los principales inconvenientes del empleo de la mullita son su



menor tenacidad, difusividad y conductividad térmica, aunque en adiciones pequeñas no existe prácticamente influencia (tabla 1)<sup>[3-11]</sup>.

**Tabla 1. Relación de propiedades típicas de la alúmina y de la mullita<sup>[10]</sup>.**

<b>Propiedades</b>	<b>Alúmina</b>	<b>Mullita</b>
<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,99	3.16
<b>H<sub>v</sub> (GPa)</b>	13-17	11
<b>K<sub>IC</sub> (MPa m<sup>1/2</sup>)</b>	3,0-4,0	2.6
<b>E (GPa)</b>	393	100-220
<b><math>\alpha</math> (25-1000°C)</b>	8,3 10 <sup>-6</sup>	4,5-5,3 10 <sup>-3</sup>

Se han llevado a cabo varios trabajos centrados en el estudio de las propiedades de los materiales de alúmina-mullita con el objetivo de determinar la influencia de la segunda fase de mullita en los mismos. Marple y col.<sup>[12-15]</sup> prepararon materiales de alúmina con segunda fase de mullita (6-10 % vol.) mediante la infiltración de sílice en piezas de alúmina presinterizadas. La presencia de la segunda fase de mullita provocó una disminución del módulo de Young de los materiales y un aumento de la tenacidad de fractura debido a la presencia de tensiones residuales compresivas.

Mezquita y col.<sup>[4,5]</sup> estudiaron materiales de alúmina – mullita con 5, 10 y 15 % vol. de la segunda fase; dichas muestras fueron preparadas por colaje empleando suspensiones de polvos comerciales de alúmina y mullita. Los materiales obtenidos mantienen la dureza y tenacidad de la alúmina mientras que el módulo de Young y el coeficiente de expansión térmica disminuyen, lo que confiere mejoras en el comportamiento frente al choque térmico.

Taktak y col.<sup>[16]</sup> estudiaron el comportamiento frente al desgaste y a la fricción de materiales de alúmina-mullita (5-11% vol de mullita) preparados mediante sol-gel. El coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste de los materiales compuestos son mayores que en el caso de la alúmina. Posteriormente, en 2006, Medvedovski<sup>[2]</sup> observó la fuerte influencia de la presencia de fase vítrea en los materiales de alúmina – mullita en su comportamiento frente al desgaste. Los materiales con una microestructura cristalina controlada presentan un retardo en el proceso de desgaste frente a los que tienen fase vítrea, aunque los valores de resistencia al desgaste son inferiores que los de los materiales de alúmina. Sin embargo, recientes estudios llevados a cabo por Zhang y col.<sup>[17]</sup> han comparado el comportamiento frente al desgaste de los materiales compuestos alúmina – mullita, alúmina – SiC y de materiales de alúmina, observando una mejor resistencia al desgaste en los materiales compuestos. Los materiales de alúmina – mullita se prepararon mediante sinterización reactiva obteniéndose microestructuras homogéneas sin presencia de fase vítrea. Además, no se observan diferencias significativas de los valores de dureza, tenacidad y elasticidad de los materiales de alúmina – mullita frente al monolítico de alúmina. Dicho trabajo fue ampliado por Luo y col.<sup>[18]</sup> que estudiaron el comportamiento de materiales con distintos contenidos de segunda fase de mullita (1-9 % vol.) mediante sinterización reactiva. El aumento de la fase de mullita aumenta la dureza y el módulo de elasticidad de los materiales, mientras que disminuye la tenacidad de los mismos. La resistencia al desgaste de los materiales compuestos ha aumentado dos y tres veces frente al monolítico de alúmina. Esta mejora se debe a la cooperación de los mecanismos de control plástico y de fractura de los materiales alúmina – mullita frente al mecanismo frágil de control de fractura de los materiales de alúmina.

A la vista de los resultados recogidos en la literatura se pone de manifiesto la gran dependencia de las propiedades del material compuesto en función de las características microestructurales derivadas tanto de las propiedades de los materiales de partida como del proceso de preparación de los mismos. Por todo ello, en esta tesis se han estudiado todas las etapas para la preparación de los materiales; desde la síntesis de polvos de

Materiales alúmina-mullita

---

mullita, procesamiento coloidal, conformado de los compactos, sinterización y caracterización de los materiales finales.

## 2. MULLITA

Como se ha descrito en el apartado anterior la viabilidad de conseguir materiales con propiedades mejoradas mediante la introducción de la segunda fase de mullita dentro de la matriz de alúmina depende fuertemente de las propiedades y características de dicha segunda fase y de la microestructura generada dentro del material compuesto.

Por ello, es necesario realizar un estudio en profundidad de la mullita que permita controlar sus propiedades a través de diferentes rutas de síntesis.

### 2.1. GENERALIDADES

#### 2.1.1. Sistema alúmina-sílice

El sistema alúmina-sílice ha sido ampliamente estudiado debido al gran número de aplicaciones que tiene tanto en cerámica avanzada como tradicional. Sin embargo su estudio ha suscitado una gran controversia a lo largo de décadas en torno principalmente a dos aspectos aún a debate:

- La fusión de la mullita tiene lugar congruentemente o incongruentemente.
- El rango de solución sólida que abarca la fase de mullita.

El primer trabajo publicado sobre el diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  que incluía la mullita fue desarrollado por Bowen y Greig en 1924<sup>[19]</sup>. Dichos autores demostraron que la mullita era el único compuesto estable a temperatura ambiente y no la silimanita como habían propuesto Shephard y col. en 1909<sup>[20]</sup>. Las características principales del diagrama eran que la mullita fundía incongruentemente a 1810°C y no existía solución sólida de la misma. Sus resultados fueron aceptados durante décadas, hasta la aparición en 1950 y 1951 de los trabajos de Bauer y col.<sup>[21,22]</sup>, que sintetizaban monocristales de

mullita empleando el método Verneuil. La posibilidad de obtener monocristales de mullita mediante un método de fusión creaba dudas acerca de la fusión de la mullita, empezando a plantearse la posibilidad de que la fusión fuera congruente.

Al mismo tiempo, en 1951, Toporov y Galakhov<sup>[23]</sup> trabajaron calentando mezclas de cuarzo y geles de óxidos de aluminio, observando la fusión congruente a 1900°C de la mullita sintetizada. En el proceso de síntesis, la mezcla se cubría con una capa de wolframio, lo que permitía que la mullita fundiera sin descomponerse, congruentemente, al evitarse volatilizaciones de sílice y evitando, por tanto, la pérdida de estequiometría. Dicha pérdida es lo que anteriormente había hecho pensar a los investigadores que la fusión era incongruente.

En 1953 se publicaron dos trabajos que alimentaron la discusión sobre la fusión de la mullita. Por una parte, Budnikov y col.<sup>[24]</sup> confirmaban los resultados de Toporov y Galakhov fijando el punto de fusión en 1800°C; sin embargo, Filomenko y Lavrov<sup>[25]</sup> observaron la descomposición de cristales de mullita dispersos en una matriz vítrea en corindón y un fundido rico en sílice, reafirmando la teoría de la fusión incongruente. En este mismo sentido, Shears y Archibald<sup>[26]</sup> (1954) apoyaron la fusión incongruente a 1810°C y diseñaron un diagrama basado en los datos publicados anteriormente, similar al de Bowen y Greig<sup>[19]</sup> pero incluyendo la solución sólida de la mullita en el rango  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (3/2 mullita)  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (2/1 mullita). Wlech<sup>[27]</sup>, en 1960, mediante medidas de microscopía de calefacción, corroboró la teoría de la solución sólida y la fusión incongruente.

Trömel y col.<sup>[28]</sup> (1957) determinaron que para tratamientos cortos no aparecía la fase corindón; sin embargo, sí se observaba en tratamientos largos, por lo que las diferencias de resultados en la fusión de la mullita se debía al tratamiento empleado. La lentitud en el proceso de fusión provocaba la precipitación del corindón en el rango de composiciones 54-77% p. alúmina<sup>[29]</sup>.

Aramaki y Roy<sup>[30]</sup> (1962) analizaron los estudios realizados hasta ese momento tratando de llegar a un consenso y detectar posibles errores experimentales. Confirmaron la fusión congruente y la existencia de disolución sólida entre 71,8 y 74,3 %p. de alúmina, llegando hasta 77,3 bajo condiciones metaestables. Las mezclas se prepararon en seco con  $\alpha$ -alúmina y partículas de vidrio de sílice y fueron calentadas hasta la temperatura deseada para posteriormente enfriarlas bruscamente y estudiar las fases presentes. Refutaron la teoría de la fusión incongruente basándose en que en ningún caso se obtuvo la proporción de corindón necesaria y no se contempló la posibilidad de la evaporación de la sílice. El diagrama desarrollado por Aramaki y Roy (figura 1) fue aceptado hasta las correcciones introducidas por Davis y Pask<sup>[31]</sup> (1972), que ampliaron el rango de solución sólida a 71,0 y 74,0 %p. de alúmina. Aksay y Pask (1975) modificaron el diagrama en la zona de altas temperaturas, proponiendo la formación de alúmina en presencia de fase líquida en la región de alto contenido en alúmina, como habían propuesto Bowen y Greig<sup>[19]</sup>, modificando la teoría de la formación de corindón y líquido. Además definieron la presencia de un peritético a 55% p. de alúmina, apoyando la fusión incongruente<sup>[32]</sup>.

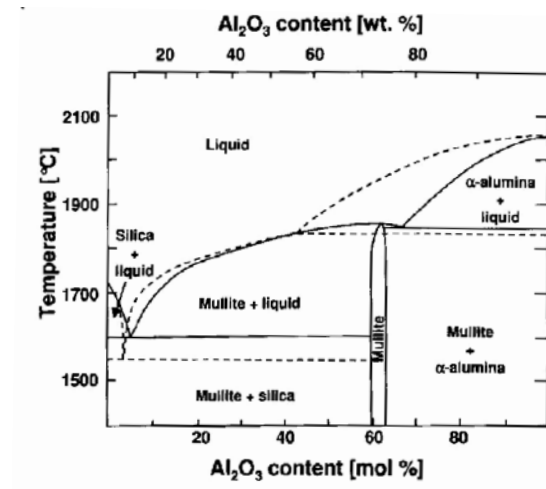


Figura 1. Diagrama del sistema alúmina-sílice desarrollado por Bowen y Greig<sup>[19]</sup> - - - - (1924) y Aramaki y Roy<sup>[30]</sup> (1962) \_\_\_\_\_, mostrando la fusión congruente e incongruente, respectivamente.

Shindo<sup>[33]</sup> (1980) creció cristales de mullita 2/1 por fusión y defendió la fusión incongruente. En 1983, Prochazka y Klug<sup>[34]</sup> propusieron la fusión congruente y aumentaron el rango de solución sólida, que se desplazaba hacia mayores cantidades de alúmina por encima de los 1600°C. En 1987, Klug y col.<sup>[35]</sup> confirmaron el nuevo rango de solución sólida y modificaron el diagrama incluyendo la fusión incongruente. Posteriormente, Pask<sup>[36]</sup> proponía que cuando el contenido de alúmina del líquido peritético es menor que el de la mullita a la temperatura de fusión, se produce la fusión incongruente; sin embargo, cuando el líquido peritético tiene mayor contenido de alúmina la fusión es congruente.

Actualmente se emplea el diagrama desarrollado por Klug y col.<sup>[35]</sup> (figura 2) aceptando la existencia del rango de solución sólida entre las fases de la mullita 3/2 y 2/1, siendo posible la síntesis de mullitas metaestables con mayores contenidos de alúmina y la fusión incongruente.

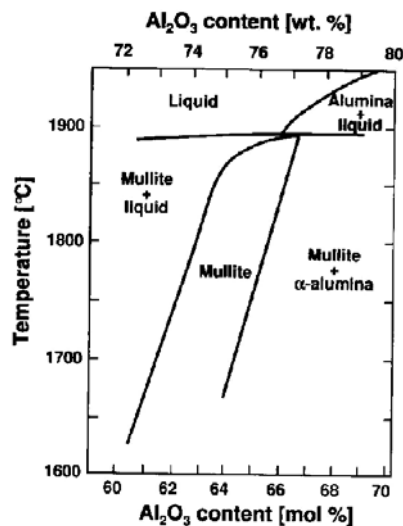


Figura 2. Diagrama del sistema alúmina-silice desarrollado por Klug y col.<sup>[35]</sup>.

### 2.1.2. Estructura de la mullita

Como se ha mencionado en el apartado anterior, la mullita no tiene una composición única sino que existe un rango de solución sólida. En general, la fórmula de la mullita se puede expresar como  $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ , con  $x$  comprendido entre 0,2 y 0,9. El método de síntesis determina la composición exacta de la mullita obtenida:

- Mullita sinterizada “sinter mullite”: se obtiene mediante reacción en estado sólido de los materiales de partida. La fase obtenida por esta ruta es la mullita 3/2 con  $x=0,25$ .
- Mullita fundida “fused mullite”: se sintetiza mediante la cristalización del fundido de la mezcla. Suele obtenerse una mullita rica en alúmina, fase 2/1 con  $x=0,40$ .
- Mullita química: engloba las rutas de síntesis a partir de precursores de elevada pureza, como los procesos sol-gel, precipitación, etc., en los que la composición depende de los reactivos empleados y de la temperatura a la que se lleva a cabo la síntesis.

La mullita cristaliza en el sistema ortorrómbico y su estructura está relacionada estructuralmente con la de la silimanita, cuya fórmula es  $Al_2SiO_5$ . La silimanita está compuesta por octaedros de  $AlO_8$  enlazados a través de los bordes en dirección paralela al eje  $c$  formando cadenas (figura 3). Las cadenas de Al están entrelazadas con cadenas dobles formadas por tetraedros de  $SiO_4$  y  $AlO_4$  alternativamente. En la tabla 2 se recogen los parámetros estructurales correspondientes a las fases 3/2 y 2/1 de la mullita en comparación con los de la silimanita.



Tabla 2. Datos estructurales de las mullitas 3/2 y 2/1.

Composición x	Nombre	Grupo espacial	Parámetros de red			V (Å <sup>3</sup> )
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	
0	Silimanita	Pbnm	7,486	7,675	5,775	331,8
0,25	Mullita 3/2	Pbam	7,553	7,686	2,8864	167,6
0,40	Mullita 2/1	Pbam	7,588	7,688	2,8895	168,6

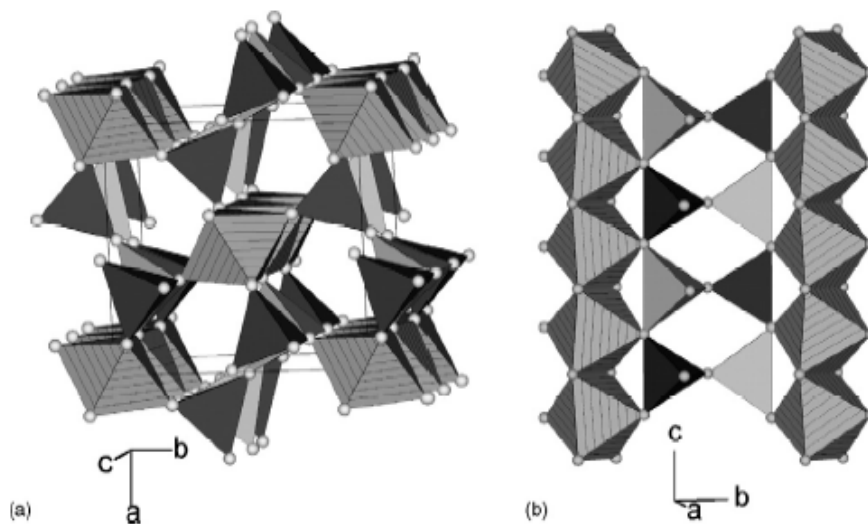
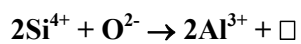


Figura 3. Estructura cristalina de la silimanita: a) proyección en el eje c; b) proyección en el eje a<sup>[37]</sup>.

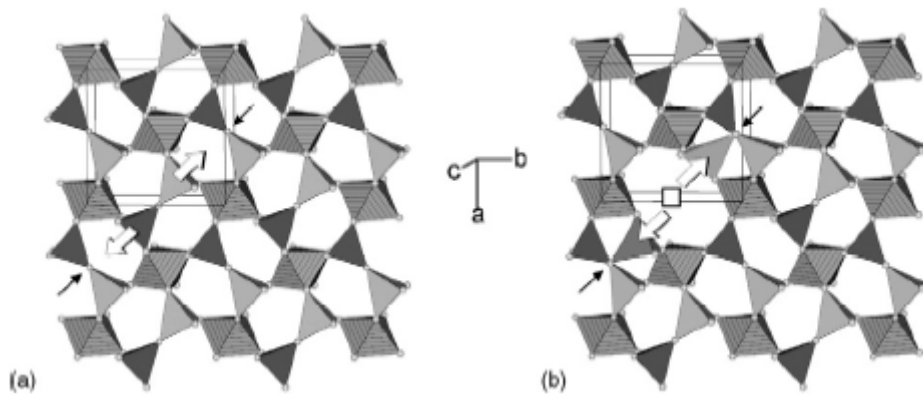
La mullita deriva de la silimanita por una sustitución de los cationes de Si en los huecos tetraédricos:



## Ec. 1

□ = vacante de oxígeno

Se crean vacantes de oxígeno en la estructura y, por tanto, existe un reajuste y desorden de los cationes tetraédricos. Los oxígenos que desaparecen de la estructura de la silimanita para dar lugar a la mullita corresponden a los oxígenos puente entre los tetraedros de las dobles cadenas (figura 4)<sup>[8,38]</sup>.



**Figura 4. Estructura cristalina de la mullita derivada de la silimanita. a) silimanita b) mullita<sup>[37]</sup>.**

## 2.2. SÍNTESIS DE MULLITA

La mullita como compuesto natural es un recurso escaso ya que sólo se encuentra en la isla de Mull, Escocia. Inicialmente, el estudio de la síntesis de mullita fue promovido por la necesidad de obtenerlo mediante rutas sintéticas dada su escasez en estado natural. Actualmente, el estudio de la síntesis de mullita se centra en el desarrollo de materiales de elevada pureza con propiedades controladas que permitan su uso en aplicaciones específicas. En general, las distintas rutas de síntesis de polvos cerámicos se pueden dividir en métodos convencionales y no convencionales, que se desarrollan a continuación.

### 2.2.1. Métodos convencionales

#### *Mullita sinterizada*

Este primer grupo incluye las técnicas tradicionales de mezclado de materias primas naturales como óxidos, hidróxidos, sales y aluminosilicatos, que conducen a la formación de la fase mullita a temperaturas inferiores a su punto de fusión.

Algunos de los métodos empleados en la síntesis de mullita son los que utilizan arcillas, es decir, aluminosilicatos naturales como caolinita, cianita, andalucita, silimanita, moscovita y pirofilita<sup>[19,39]</sup>, cuyo tratamiento térmico directo permite obtener mullita y un exceso de sílice en una sola etapa. Para sintetizar mullita como único producto de la reacción se han desarrollado distintos métodos de síntesis dirigidos a eliminar dicho exceso de sílice, principalmente mediante la adición de alúmina o bauxita a la mezcla inicial. Otros trabajos eliminan la sílice obtenida en la reacción mediante la adición de NaOH o KOH<sup>[40]</sup>.

La mullitización o formación de fase mullita tiene lugar mediante la interdifusión de átomos de aluminio, silicio y oxígeno presentes en los materiales de partida a través de reacciones sólido-sólido o con presencia de fase líquida. Las temperaturas varían dependiendo de la materia prima empleada; así, por ejemplo, la formación de la mullita comienza a 1150°, 1250° y 1300°C para la cianita, andalucita y silimanita, respectivamente<sup>[41]</sup>. Sin embargo, para alcanzar la transformación completa son necesarias temperaturas más altas, de hasta 1400°, 1500° y 1700°C para la cianita, andalucita y silimanita, respectivamente<sup>[42,43]</sup>. Estas temperaturas corresponden al calentamiento directo de las arcillas. No obstante, para la obtención de mullita estequiométrica es necesaria la adición de un reactivo de aluminio que reaccione con el exceso de sílice, siendo en este caso superiores las temperaturas de mullitización debido a la reacción de la sílice sobrante con la alúmina libre. Estudios recientes<sup>[44]</sup> han demostrado que la activación mecanoquímica de los materiales de partida permite una reducción de la temperatura de mullitización, por ejemplo mediante la molienda por atrición de la cianita se puede reducir la temperatura de síntesis de 1700° a 1600°C.

Otras rutas ampliamente estudiadas se centran en la mezcla directa de los óxidos para obtener mullita de alta pureza<sup>[45]</sup>. Se han estudiado muchos reactivos como fuente de silicio, como cuarzo, cristobalita, ácido silícico, humo de sílice y sílice fundida, así como reactivos de alúmina;  $\alpha$ -alúmina,  $\gamma$ -alúmina, diáspora (AlOOH), gibbsita (Al(OH)<sub>3</sub>) y boehmita (AlOOH). En este caso el rango de temperaturas necesarias para la síntesis de la mullita es muy amplio y está estrechamente relacionado con el tamaño de partícula de los materiales de partida. A menores tamaños de partícula, la mezcla de los reactivos es más íntima y se reduce la distancia entre los cationes, facilitando así la interdifusión y por tanto reduciendo la temperatura de mullitización, aunque nunca por debajo de 1400°C.

### ***Mullita fundida***

En este grupo se incluyen las técnicas de fusión/cristalización, en las cuales la formación de la mullita tiene lugar a temperaturas superiores al punto de fusión. La técnica más desarrollada es el método Czochralski, en el que se produce el crecimiento de monocristales a partir de alúmina y sílice fundida mediante una reacción en estado líquido en presencia de una semilla de mullita<sup>[46]</sup>.

#### 2.2.2. Métodos no convencionales

Se consideran métodos no convencionales todas las técnicas de síntesis por vía química. El rango de temperaturas de formación de la mullita es muy amplio y depende principalmente del método de síntesis seleccionado y de las condiciones experimentales, aunque en todos los casos las temperaturas son inferiores a la temperatura de fusión de la mullita. Dentro de las rutas de síntesis destaca, por su enorme interés tecnológico, la vía sol-gel, que se estudia a continuación.

### ***Sol-Gel***

La síntesis sol-gel consiste en la formación de un sistema particulado a partir de reacciones de hidrólisis y policondensación de disoluciones y/o suspensiones coloidales, llamados soles<sup>[47,48]</sup>.

El proceso se caracteriza por la denominada transición sol-gel, en la que un sol experimenta un progresivo aumento de viscosidad hasta el punto de gelificación, en el que la viscosidad aumenta bruscamente y pasa a comportarse como un sólido, lo que se conoce como estado de gel. La transición implica el entrecruzamiento de especies poliméricas y está fuertemente influenciada por el pH, la temperatura, la concentración de precursores y el contenido de agua<sup>[49]</sup>.

Existen dos métodos generales de síntesis por vía sol-gel, según los precursores sean suspensiones coloidales o precursores, como es el caso de los alcóxidos. El primer caso consiste en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones en disolución, acuosa o no.

La desestabilización del sol o suspensión coloidal por adición de electrolitos conduce a la formación del gel. El segundo método de síntesis sol-gel es el que hace uso de derivados metalorgánicos como precursores, siendo los alcóxidos metálicos los más ampliamente estudiados.

En el caso concreto de la síntesis de mullita la principal ventaja de la vía sol-gel es que permite el mezclado de los componentes a nivel atómico, molecular o a escala nanométrica, reduciendo la temperatura o el tiempo de formación de la mullita. Es una de las vías de síntesis más ampliamente estudiadas y abarca una gran cantidad de métodos de obtención que pueden desglosarse en mezclas de soles, de disoluciones o mezcla de soles y disoluciones<sup>[50]</sup>.

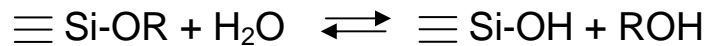
- Procesos disolución-disolución

Dentro de este grupo están incluidas las mezclas de las disoluciones de los precursores para provocar posteriormente su gelificación. Las primeras síntesis efectuadas vía sol-gel se llevaron a cabo sintetizando soles a partir de disoluciones de sales inorgánicas, pero posteriormente se ha generalizado el empleo de otros precursores, especialmente metalorgánicos. En el caso de la mullita las mezclas más frecuentes incluyen sales de aluminio y alcóxidos de silicio o alcóxidos de silicio y aluminio.

El alcóxido de silicio más empleado es el tetraetilortosilicato (TEOS). El papel del alcóxido de silicio es clave en la síntesis de la mullita puesto que determina la estructura del gel. El gel se forma mediante sucesivas reacciones de hidrólisis y

condensación, las cuales dependen principalmente de la cantidad de agua presente en la reacción y del pH de la misma. Las posibles reacciones son las siguientes:

Hidrólisis/esterificación



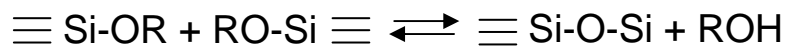
Ec.2

Condensación alcohólica/ alcoholisis



Ec. 3

Condensación/hidrólisis



Ec.4

- Influencia del pH. En condiciones básicas predomina el ataque nucleófilo, por lo tanto predomina la reacción de condensación frente a la de hidrólisis. El crecimiento de los polímeros se produce por adición de monómeros, formándose redes moleculares con un índice de fractalidad  $\geq 3$ , que se comportan como partículas densas. En medio ácido la reacción de hidrólisis predomina sobre la de condensación y, por tanto, el ataque será de tipo electrófilo. Sin embargo, se ha comprobado que la reacción de condensación empieza antes de completarse totalmente la hidrólisis, formándose polímeros ligeramente entrecruzados. En este caso el sol está compuesto por polímeros de cadenas cortas y aisladas, con un índice de fractalidad  $\leq 2$ .

- Relación agua/alcóxido. La cantidad de agua también influye en las reacciones de condensación e hidrólisis. En condiciones ácidas y bajas concentraciones de agua se obtienen estructuras lineales, mientras que cuando aumenta la concentración de agua presente en la mezcla se favorece la formación de estructuras tridimensionales. En el caso de los soles diluidos, es decir, con concentraciones elevadas de agua, se forman

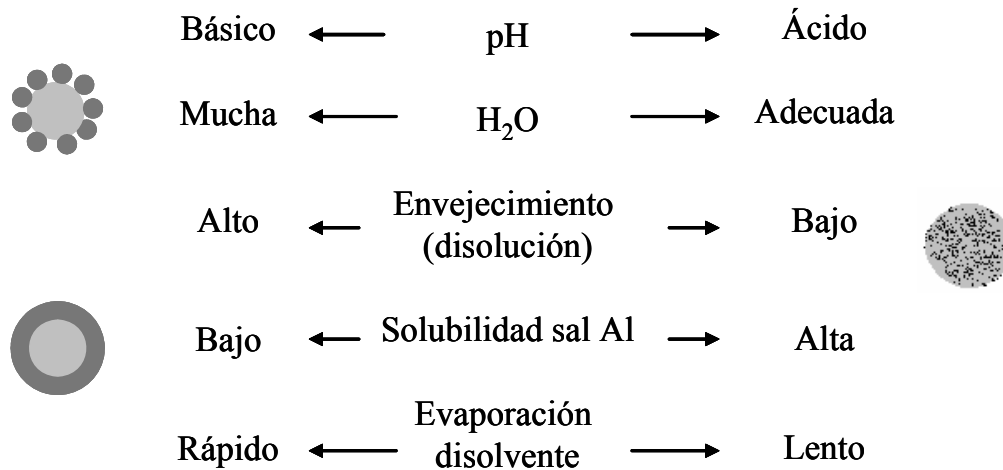
especies de alto índice de fractalidad, semejantes a partículas densas, tanto en condiciones ácidas como básicas<sup>[51,52]</sup>.

- Además de por el pH y por la relación agua/alcóxido, las reacciones de hidrólisis y condensación de la síntesis sol-gel están fuertemente influidas por otros parámetros como la propia estructura de los alcóxidos (la velocidad de hidrólisis es inversamente proporcional al tamaño de los grupos OR y es mayor para los alquilalcóxidos) y el tipo de disolvente, ya que los alcóxidos son inmiscibles con el agua y la solubilidad aumenta al añadir alcoholes.

En el caso particular de precursores de mullita, el aluminio se suele adicionar en forma de sales o alcóxidos. El requisito más importante en el caso de las sales es su solubilidad, que debe ser suficientemente alta para obtener un precursor de mullita homogéneo impidiendo la precipitación de la sal. Se ha estudiado la solubilidad de distintas sales de aluminio como el nitrato, sulfato y cloruro, en agua y en disolventes orgánicos como metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol y etilenglicol. Las solubilidades mayores se obtienen en metanol, etanol, etilenglicol y agua, descartándose el uso de propanol y butanol. En todos los medios la solubilidad del sulfato es notablemente inferior que la de los nitratos y cloruros. En el caso del etanol la solubilidad del sulfato de aluminio es muy baja por lo es necesario adicionar agua con el fin de aumentarla; sin embargo, hay que tener en cuenta que un exceso aceleraría la reacción de hidrólisis del alcóxido de silicio<sup>[53]</sup>.

El control de los parámetros de las disoluciones de Si y Al determina la microestructura del precursor de mullita y, por tanto, la temperatura de formación de la misma (figura 5).





**Figura 5. Desarrollo esquemático de la microestructura obtenida mediante el control de las condiciones experimentales de las disoluciones de alúmina y sílice<sup>[53]</sup>.**

Se ha observado que la formación de polímeros de Si de cadena corta y abierta favorece la homogeneidad del sol Al-Si, por tanto hay que favorecer la hidrólisis frente a la condensación catalizando la reacción ácidamente y añadiendo la cantidad adecuada de agua, puesto que tanto un medio básico como un exceso de agua fomentan la formación de partículas densas. Asimismo, hay que evitar largos tiempos de envejecimiento, ya que éstos favorecen la condensación y la formación de estructuras particuladas. En el caso de las disoluciones de aluminio hay que tener en cuenta la solubilidad de la sal y la velocidad de evaporación: a mayor solubilidad, mayor dispersión de los cationes y por tanto mayor homogeneidad, mientras que altas velocidades de evaporación disminuyen la homogeneidad del alcóxido de Al-Si<sup>[53-55]</sup>.

- Procesos sol-sol

En este caso se procede al mezclado por vía húmeda de soles de alúmina y sílice. Dichos soles se pueden obtener mediante la hidrólisis del correspondiente alcóxido o bien, dispersando nanopartículas. En el caso de la sílice se emplea principalmente

aquella que ha sido obtenida por métodos de fusión o sílice coloidal y en el caso de la alúmina se utilizan  $\gamma$ -alúmina o pseudoboehmita ( $\gamma$ -AlO(OH)). La reacción de síntesis es similar a la ruta de mezcla de óxidos, siendo la única diferencia el tamaño de partícula: en la ruta sol-gel las partículas tienen un tamaño de 10-20 nm, mientras que en el caso de los óxidos las partículas son de tamaño micrométrico<sup>[53]</sup>. La estabilidad de los soles se ha estudiado en función del pH. Los soles de alúmina son estables prácticamente a cualquier pH, exceptuando medios muy ácidos (pH<1.5) o muy básicos (pH>12), sin embargo la estabilidad de los soles de sílice es más complicada. Al aumentar el pH la estabilidad va aumentando hasta alcanzar un máximo a pH=2, a mayor pH ésta disminuye hasta alcanzar un mínimo a pH en torno a 6-7, donde las partículas flocculan. Superado este mínimo la estabilidad empieza a aumentar incluso superando la alcanzada para el máximo a pH 2. Por tanto la mayor estabilidad de la mezcla de ambos soles tiene lugar a pH=2 y entre pHs 9-10<sup>[38,50]</sup>.

- Procesos sol-disolución

Otra posible ruta dentro de las técnicas sol-gel es la formación de partículas compuestas, que se pueden obtener mediante heterocoagulación, hidrólisis, y precipitación.

- Heterocoagulación. Se produce mezclando soles de alúmina y sílice con carga superficial opuesta, es decir, valores de potencial zeta opuestos<sup>[56,57]</sup>. Por esta vía se pretende aprovechar la atracción electrostática para conseguir que las partículas precursoras de menor tamaño se adsorban sobre la superficie de carga opuesta de las de mayor tamaño, pudiendo recubrir partículas de alúmina con partículas de sílice y viceversa.

- Hidrólisis. Las partículas de alúmina son recubiertas por una capa de sílice amorfa. Como reactivos de aluminio se emplean partículas de  $\alpha$ -alúmina, boehmita,  $\gamma$ -alúmina,

mientras que el reactivo de Si empleado en prácticamente todos los trabajos es tetraetilortosilicato (TEOS). Mediante la hidrólisis del alcóxido se consigue la precipitación del mismo en la superficie de la alúmina, formando un recubrimiento superficial que reaccionará con la partícula a alta temperatura<sup>[58]</sup>.

- Precipitación. Se provoca la precipitación de una sal de aluminio en un sol de sílice, mediante la adición de un precipitante o mediante un cambio del pH. El precipitante más empleado es la urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , cuya descomposición libera moléculas de amoníaco provocando un aumento del pH<sup>[59-61]</sup>.

Diversos trabajos han intentado determinar la temperatura de formación de la mullita, debido a que la gran homogeneidad de los geles reduce notablemente la temperatura de síntesis frente a las rutas de mullita sinterizada y fundida. Sin embargo, las temperaturas de mullitización y fases intermedias presentes difieren dependiendo de las condiciones de la síntesis, las cuales condicionan la microestructura del gel sintetizado. En general, se observa la aparición de mullita cristalina a partir de temperaturas comprendidas entre 1200 – 1300°C, detectándose en algunas rutas la presencia de premullita a 950°C<sup>[62-71]</sup>.

### ***Precipitación***

Esta ruta engloba todos los procesos en los que, partiendo de una disolución, se provoca la precipitación del compuesto deseado mediante el empleo de un agente precipitante. Dentro de este método está incluida la precipitación empleando sol-gel que se ha desarrollado en el apartado anterior.

Existe una gran variedad de reactivos de aluminio, como nitratos, sulfatos, cloruros, etc. Sin embargo, los reactivos de Si son escasos, por lo que se emplea principalmente sílice coloidal y humo de sílice, aunque también se han realizado trabajos con alcóxidos,

silicato de sodio, cloruro de silicio y acetato de silicio. Como principal agente precipitante se emplea una disolución de amonio o la urea, ya que ambos inducen un cambio del pH que favorece la precipitación, aunque en el caso de la urea es necesario calentar la mezcla en disolución para promover la descomposición de la urea y, por tanto, la variación del pH<sup>[72-74]</sup>.

### ***Combustión***

Este apartado comprende las rutas de síntesis que aprovechan el carácter exotérmico de la reacción para conseguir la formación del producto deseado mediante reacciones a alta temperatura. Como reactivos se utilizan principalmente nitrato de aluminio y humo de sílice, que aportan a la mezcla de reacción los cationes Si y Al. Además, en las reacciones de combustión es necesario introducir un fuel o combustible que suministre la energía necesaria en la síntesis, empleándose en casi todos los casos urea<sup>[75-78]</sup>.

### ***Síntesis hidrotermal***

Comprende todos los procesos de síntesis llevados a cabo en medio acuoso, temperatura media y altas presiones, reproduciendo las condiciones naturales de formación de gemas. Permite un control del tamaño de partícula y morfología variando los parámetros de la síntesis. La síntesis hidrotermal permite obtener un precursor de mullita de Si-Al homogéneo<sup>[79,80]</sup>.

### ***Deposición química en fase vapor***

A diferencia de los métodos de síntesis expuestos anteriormente, que tienen lugar en estado líquido o sólido, en este caso la síntesis tiene lugar en fase vapor. El proceso consiste en la mezcla de los componentes (Al, Si) en fase vapor en la zona de mezcla, previa evaporación de los compuestos de partida, donde se calientan rápidamente

empleando una llama de combustión (~1900°C). La temperatura disminuye gradualmente hasta alrededor de los 900°C donde se produce la reacción. Los reactivos más empleados son los cloruros de silicio y aluminio. Los polvos sintetizados son esféricos y nanométricos <100 nm. Actualmente, la deposición química en fase vapor es una técnica muy utilizada en la obtención de recubrimientos y capas<sup>[81,82]</sup>.

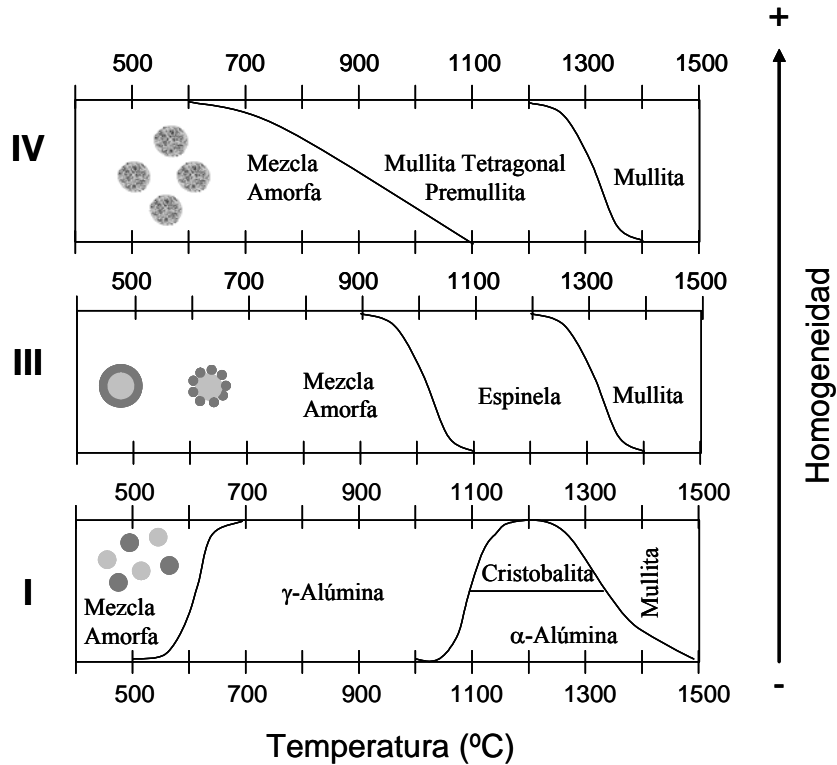
### 2.2.3. Principales características de los métodos de síntesis

Las distintas rutas de síntesis se pueden clasificar en cuatro grandes grupos dependiendo de la microestructura de la mezcla previa a la formación de la mullita. Dicha microestructura determina tanto la temperatura de mullitización como las fases involucradas (figura 6)<sup>[53,74,83]</sup>.

- Grupo I. Mezcla heterogénea. Corresponde a la mezcla tradicional de óxidos y a los procesos sol-sol dentro de las rutas sol-gel. Las temperaturas de formación de la mullita dependen principalmente del tamaño de partícula, siendo necesarias menores temperaturas en la ruta sol-gel debido al tamaño nanométrico de las partículas coloidales. Sin embargo, la mullitización en ningún caso comienza a temperaturas inferiores a 1200°C, siendo necesario alcanzar temperaturas cercanas a 1400°C para la formación de mullita cristalina, en los casos de las partículas más pequeñas. En ambos casos hay una segregación de los materiales de partida por lo que se dificulta la síntesis.
- Grupo III. Mezcla difásica. Dentro de este grupo se encuentran las rutas a través de las cuales se obtienen partículas compuestas, ya estén recubiertas por una capa de una segunda fase o por otras partículas de menor tamaño. Incluye la precipitación, heterocoagulación y algunas síntesis sol-gel en disolución-disolución en determinadas condiciones. En este caso a partir de los 900°C se detecta una fase espinela, formada por la estructura de  $\gamma$ -alúmina con áreas ricas en sílice. A pesar de

haber aumentado la homogeneidad de la mezcla, la temperatura de mullitización sólo disminuye ligeramente, debido a que las distancias de difusión de los cationes siguen siendo altas, necesiéndose temperaturas superiores a 1200°C para la formación de la mullita.

- Grupo IV. Mezcla molecular. En este grupo están englobadas todas las rutas en las cuales ha existido un riguroso control de todos los parámetros de la síntesis, obteniéndose una mezcla de los componentes a nivel molecular. Debido a la íntima mezcla de los mismos la formación de la mullita se observa a partir de 900°C, formándose en primer lugar una mullita primaria o de transición, cuya fase es tetragonal, ya que en el difractograma de rayos X se observa un único pico a 26°, en lugar del doblete característico de la mullita octaédrica. A mayores temperaturas se distingue la fase de mullita octaédrica.
  
- Grupo II. Comprende las rutas de síntesis de mullita que emplean aluminosilicatos naturales. Estaría situado entre los grupos I y III, ya que en primer lugar se produce la descomposición térmica del mineral mediante una fase de espinela (mezcla bifásica, grupo III) y posteriormente se produce la reacción entre el exceso de sílice de la reacción y la alúmina introducida para la obtención de mullita estequiométrica (mezcla heterogénea, grupo I).



**Figura 6. Ilustración esquemática de las fases desarrolladas en las diferentes rutas de síntesis de mullita<sup>[53,74]</sup>.**

Después de haber mostrado una visión general de las distintas rutas de síntesis de mullita se va a realizar un estudio más minucioso de las rutas de síntesis empleadas en este trabajo de tesis.

#### 2.2.4. Síntesis por combustión

La síntesis por combustión se ha desarrollado como nueva ruta de síntesis de materiales empleados en diferentes campos: catalizadores, materiales compuestos, cerámica avanzada, intermetálicos y nanomateriales. El bajo coste del proceso, la alta pureza de los productos y la simplicidad del equipamiento hacen de la síntesis por combustión una técnica ampliamente estudiada.

En la síntesis por combustión se aprovecha el carácter exotérmico del proceso redox para obtener el material deseado. El desarrollo de vías de síntesis que utilizan el calor de las reacciones químicas ha sido ampliamente estudiado desde el siglo XIX, principalmente en procesos de producción industrial. Sin embargo, ha sido a partir del descubrimiento y desarrollo del método de síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS) cuando el método de combustión se enfoca hacia la síntesis de polvos cristalinos. Dependiendo de la naturaleza de los reactivos (elementos o compuestos) así como del carácter exotérmico de la reacción existen distintos tipos de síntesis; síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS), síntesis por combustión a baja temperatura (LCS), combustión en estado sólido (SSC), síntesis por combustión en disolución (SCS), gel-combustión, combustión sol-gel, emulsión-combustión, etc. Todas ellas se caracterizan por las altas temperaturas alcanzadas y la rapidez del proceso<sup>[84-86]</sup>.

La síntesis por combustión en disolución (SCS), comparada con los métodos tradicionalmente estudiados, SHS y SSC, es relativamente reciente; en los últimos veinte años se ha empleado para sintetizar óxidos simples y mixtos con propiedades eléctricas, magnéticas, catalíticas, luminiscentes u ópticas específicas. Al preparar las disoluciones, el mezclado de los reactivos se logra a nivel molecular, obteniéndose una gran homogeneidad, lo que se ve reflejado en una mayor uniformidad microestructural de los materiales sintetizados. Los polvos obtenidos por SCS son altamente sinterizables, poseen altos valores de superficie específica, una composición química definida y una distribución homogénea de la mezcla.

La SCS consiste en una reacción redox autosustentada entre las sales metálicas y un fuel, que son previamente disueltos en agua para obtener una buena homogenización. Mediante un aporte externo de energía se elimina el agua para formar la masa de reacción y se promueve la ignición. En algunos casos se obtienen productos intermedios o de baja cristalinidad, por lo que es necesario un tratamiento térmico posterior para obtener el óxido deseado<sup>[84,87]</sup>.



La síntesis por combustión hace uso de unos conceptos termoquímicos empleados en el campo de los propulsores y explosivos para definir el carácter oxidante o reductor de la mezcla fuel-oxidante. Bakhman<sup>[88]</sup> definió en 1968 el coeficiente estequiométrico de los elementos (“elemental stoichiometric coefficient,  $\Phi_e$ ”) que indica si la mezcla es rica o pobre en combustible, siendo un parámetro asociado a la relación entre fuel y oxidantes. Este parámetro mejora el empleado en la química de explosivos ( $\Phi$ ) definido por Barrere,<sup>[89]</sup> ya que introduce la relación entre el combustible y el fuel.

$$\Phi_e = \frac{\text{Composición total de elementos oxidantes en la mezcla}}{\text{Composición total de elementos reductores en la mezcla}}$$

**Ec.5**

$$\Phi_e = \frac{\sum \text{Coef de los elem oxidantes en la fórmula específica} \times \text{valencia}}{(-1) \sum \text{Coef de los elem reductores en la fórmula específica} \times \text{valencia}}$$

**Ec. 6**

donde  $\Phi_e = 1$  corresponde a la relación estequiométrica,  $\Phi_e > 1$  indica una mezcla deficiente en fuel y  $\Phi_e < 1$  una mezcla rica en fuel.

En 1981 Jain y col.<sup>[90]</sup> desarrollaron un método sencillo para calcular  $\Phi_e$  aplicable tanto para mezclas simples de óxidos como para mezclas de óxidos mixtos (Ec. 7) En este método se asigna a cada compuesto que interviene en la reacción redox una valencia equivalente determinada por el poder oxidante o reductor de cada uno de sus elementos. La valencia equivalente se corresponde con la valencia que presentan los elementos en los gases desprendidos como producto de la reacción; así, tenemos que C = +4 ( $\text{CO}_2$ ), H = +1 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), O = -2 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ), N = 0 ( $\text{N}_2$ ). En el caso de los cationes metálicos, éstos adquieren la valencia que presentan en sus óxidos finales; Al = +3, y Si = +4

La cantidad de fuel estequiométrica necesaria para la reacción se determina como  $\Phi_e = 1$ , por tanto

$$\sum v_i n_i = 0$$

**Ec. 7**

donde  $v_i$  es la valencia equivalente y  $n_i$  el número de moles de cada compuesto. Es decir, se obtiene la cantidad de fuel necesaria cuando se cumple:

$$\Sigma(\text{coef. elem. oxidantes} \times \text{valencia}) + \Sigma(\text{coef. elem. reductores} \times \text{valencia}) = 0$$

**Ec.8**

Como reactivos de combustión se emplean, por una parte, los reactivos suministradores de los cationes metálicos que suelen actuar como los oxidantes de la reacción y por otra, el fuel o combustible que actúa como reductor<sup>[84]</sup>.

Como precursores de los cationes metálicos se suelen adicionar las sales solubles de los mismos, principalmente nitratos debido a su alto carácter oxidante, baja temperatura de fusión y solubilidad en agua. Cuando no es posible emplear el nitrato del metal se introduce el ion metálico en forma de alcóxidos (ej.: isopropóxido de titanio<sup>[91]</sup>), aunque esta opción encarece notablemente el proceso de combustión.

El fuel o combustible, además de ser el reductor y aportar el calor necesario a la reacción, debe cumplir los siguientes requisitos: ser soluble en agua para conseguir una buena homogenización y suministrar C e H<sub>2</sub> a la mezcla para que, durante la combustión, se liberen gases de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El fuel empleado en la síntesis tiene una gran influencia en las características del polvo (tamaño, porosidad, superficie específica) debido tanto a su poder reductor como al volumen de gases generado<sup>[92]</sup>. Ambos factores determinan la temperatura del proceso. Un gran volumen de gases provoca una mayor disipación de energía lo cual puede disminuir la temperatura alcanzada durante la reacción, llegando incluso a ser insuficiente para la formación del óxido; sin embargo, una alta temperatura provoca una sinterización prematura aumentando el tamaño de partícula de los polvos sintetizados y su estado de aglomeración. Por tanto, la elección del fuel es muy

importante y un gran número de trabajos se han centrado en estudiar y comparar distintos tipos de combustibles<sup>[92-95]</sup>.

La urea es el fuel más empleado debido a su bajo coste y al pequeño volumen de gases que genera, lo que provoca una menor disipación de energía y permite alcanzar una mayor temperatura durante la reacción. No obstante, se han ensayado otros reactivos como combustible para la síntesis por combustión, tales como glicina ( $C_2H_5NO_2$ )<sup>[94]</sup>, acetato amónico ( $C_2H_7NO_2$ )<sup>[93]</sup>, alanina ( $C_3H_7NO_2$ )<sup>[96]</sup>, diformilhidrazina ( $C_2H_4N_2O_2$ )<sup>[97]</sup>, etc.. También se han empleado ocasionalmente combustibles sin N en su estructura: ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ )<sup>[96]</sup>, polisacáridos ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub><sup>[98]</sup> y etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ )<sup>[99]</sup>. El único fuel utilizado sin cadena carbonada es la hidrazina ( $N_2H_4$ )<sup>[100]</sup>.

En algunos casos es necesaria la adición de un ayudante de combustión que favorezca la reacción, especialmente cuando se ha empleado como reactivo un alcóxido. La influencia del aditivo de combustión en la reacción no está demostrada, aunque se relaciona principalmente con el poder oxidante del mismo o se le atribuye un papel de semicatalizador en la reacción<sup>[91]</sup>. En la mayoría de los casos el aditivo de combustión introducido es el  $NH_4NO_3$  debido a su bajo coste, su alto poder oxidante y a que en su reacción de descomposición solo genera productos gaseosos ( $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ )<sup>[101]</sup> aunque Aruna y Rajam<sup>[93]</sup> han empleado también  $NH_4ClO_4$ , obteniendo resultados similares.

Hay dos mecanismos de reacción propuestos para explicar las etapas de la reacción de combustión. El primero de ellos lo expusieron Manoharan y Patil y posteriormente se estudió mediante análisis por ATD-TG-MS para determinar las etapas de la reacción<sup>[102,103]</sup>. En la primera etapa se produce la descomposición de la urea y los nitratos simultáneamente. La urea se descompone en amonio y biuret ( $H_2N-CO-NH-CO-NH_2$ ) y a mayores temperaturas en ácido cianhídrico, mientras que los nitratos se descomponen en los correspondientes óxidos amorfos y en gases nitrosos. Debido a esta descomposición

gaseosa se forma una espuma formada por cadenas poliméricas de ácido cianúrico y nitrato polimérico. Finalmente, se produce la reacción en fase gaseosa entre los reactivos combustibles y los óxidos metálicos produciéndose la ignición, en algunos casos con formación de llama<sup>[96,104,105]</sup>.

Segadaes y col.<sup>[91,106]</sup> propusieron otro mecanismo considerando los parámetros termodinámicos de la reacción, asociados a las distintas reacciones parciales necesarias para la síntesis, como son la reacción entre el fuel y el oxígeno y la descomposición de los nitratos. Estas reacciones exotérmicas suministran la energía necesaria para que comience la reacción autosoportada sin necesidad de aporte externo de energía.

Existe una gran variedad de trabajos de combustión así como una gran variedad de productos sintetizados, tanto óxidos simples como mixtos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , etc.)<sup>[85,86,107]</sup>. Sin embargo, la bibliografía relativa a la síntesis de mullita es escasa.

El primer trabajo de síntesis de mullita por combustión fue llevado a cabo por Chandran y col. en 1990<sup>[108]</sup>. Los reactivos empleados fueron nitrato de aluminio, humo de sílice y urea. Cuando se realizaba la combustión sin emplear un ayudante de combustión se obtenía mullita denominada I pero cuando se adicionaba perclorato amónico a la disolución como coadyuvante de la reacción se generaba la mullita denominada II. En ambos procesos la combustión se llevó a cabo en una mufla a 500°C. Los difractogramas de rayos X mostraban que en la reacción sin aditivo de combustión (polvo I) se obtenía mullita poco cristalina y se observa la presencia de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mientras que con la adición del coadyuvante (polvo II) se observa únicamente mullita como fase cristalina. Por tanto el empleo del ayudante de combustión es fundamental para la obtención de mullita cristalina sin necesidad de un tratamiento térmico posterior. El papel de dicho ayudante se relaciona únicamente con la mayor temperatura alcanzada en el proceso de combustión,

obteniéndose temperaturas superiores a 1400°C. En el caso de la mullita I es necesario un tratamiento a 1400°C para obtener la mullita cristalina.

Posteriormente, en 1994, Hong y col.<sup>[75]</sup> desarrollaron un estudio comparativo de la descomposición térmica de la mezcla de reacción y de la propia reacción de combustión. En ambos procesos se emplea nitrato de aluminio, humo de sílice y urea como reactivos, siendo la única diferencia la relación molar urea/nitrato de aluminio utilizada en las disoluciones de ambos procesos. La síntesis por combustión se lleva a cabo en una mufla a 500°C durante 5 minutos, en el proceso se obtiene mullita cristalina, espinela Al-Si y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con la adición de nitrato amónico la cristalinidad de la mullita aumenta. Sin embargo, en caso de la descomposición térmica es necesario un tratamiento a 1250°C/6h para la formación de la mullita cristalina. El tamaño de partícula obtenido es mayor en la descomposición térmica debido a las mayores temperaturas del proceso.

En 1996 Chandran y col.<sup>[97]</sup> realizaron un estudio empleando distintos combustibles (urea, carbohidracina y diformilhidracina DHF (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)), distintos reactivos de Si (humo de sílice, sílice fundida y TEOS) y diferentes ayudantes de combustión (nitrato amónico y perclorato amónico). En las combustiones realizadas con distintos combustibles se obtiene mullita con una cristalinidad muy baja debido a que en todos los casos la reacción tuvo lugar sin ayudante de combustión. Sin embargo, cuando se añade el aditivo a las reacciones con urea aumenta notablemente la cristalinidad de la mullita, sin que se observen diferencias significativas entre el empleo de nitrato amónico o perclorato amónico. El empleo de humo de sílice como suministrador de Si es la mejor opción, ya que tanto el TEOS como la sílice fundida son poco reactivas, obteniéndose principalmente  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la combustión.

Además de los trabajos anteriormente mencionados, Chandran y col. han reportado recientemente la síntesis de mullita-cordierita y mullita-circona<sup>[76,109]</sup>. En el caso de los materiales mullita-circona realizaron un estudio de la influencia del fuel, empleando urea

y DHF, siendo necesaria una calcinación posterior a 1400°C/2h para la obtención de mullita cristalina en las reacciones llevadas a cabo con DHF; por el contrario, en los procesos en los que se ha empleado urea se obtiene mullita directamente sin necesidad de tratamiento térmico posterior.

Pese a la existencia de algunos trabajos relativos a la síntesis de mullita por combustión, ninguno de ellos profundiza en el estudio de la termodinámica de las reacciones que tienen lugar durante la síntesis, ni tampoco en la caracterización fisicoquímica de los polvos sintetizados, lo que hace necesario un estudio sistemático que aborde estos aspectos y sus implicaciones posteriores en el procesamiento cerámico.

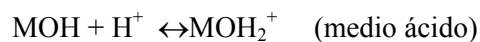
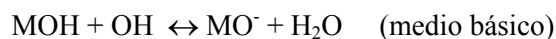
#### 2.2.5. Síntesis por heterocoagulación

El procesamiento coloidal de materiales cerámicos ha sido ampliamente estudiado desde los años 80, consiguiéndose la obtención de una suspensión estable con un alto grado de dispersión de los polvos que la componen. Se ha llevado a cabo una gran variedad de trabajos centrados en la modificación superficial de las partículas mediante la adsorción de defloculantes poliméricos. Actualmente es posible, mediante el procesamiento coloidal, controlar los parámetros fisicoquímicos involucrados en cada una de las etapas del procesamiento con el objetivo de diseñar materiales libres de defectos, controlando de esta forma sus propiedades en cada etapa<sup>[110-114]</sup>.

La modificación superficial de partículas mediante procesamiento coloidal ha sido aplicada en la obtención de partículas compuestas, con estructuras tipo núcleo-cáscara (conocidas por el término anglosajón “core-shell”), en las que se añade un dispersante con el objetivo de mejorar su dispersabilidad, aunque dependiendo del recubrimiento formado se pueden modificar otras propiedades de las partículas, como la estabilidad térmica o las propiedades eléctricas. Tradicionalmente, el estudio se ha centrado en el recubrimiento de metales, polímeros y carburos, aunque en los últimos años el

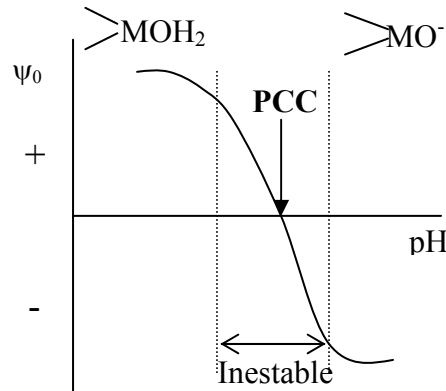
recubrimiento de óxidos mediante heterocoagulación también ha sido estudiado. La estabilidad de las partículas compuestas es muy importante y depende de varios parámetros; la carga superficial, fuerza iónica, diferencia de tamaño de partícula y procedimiento de mezclado<sup>[115]</sup>.

Los óxidos cerámicos suspendidos en un medio polar presentan carga superficial positiva o negativa debido a su carácter anfótero. El pH del medio determina la carga superficial de las partículas y controla la aparición de fuerzas de interacción entre partículas de origen electrostático. Un óxido cerámico en un medio acuoso reacciona con los protones e iones hidroxilo del medio adsorbiéndose específicamente a la superficie de la partícula:



Dichos iones reciben el nombre de iones determinantes de potencial. La adsorción relativa de otros iones del medio sobre la superficie varía en función de la concentración de iones determinantes del potencial en el medio, es decir del pH. Así, existe un pH determinado, denominado punto de carga cero (PCC), en el cual la actividad de especies con cargas positivas y negativas en superficie se iguala y la carga neta es cero y, por tanto, no hay repulsión electrostática (figura 7)

La carga superficial de la partícula determina la distribución de los iones del medio, siendo atraídos los iones de carga opuesta (contra-iones) y repelidos los de carga semejante (co-iones), formándose una estructura de capas paralelas cargadas eléctricamente alrededor de las partículas. Dicha estructura forma la doble capa eléctrica. Se han desarrollado varios modelos para describir su estructura, siendo la más aceptada la teoría postulada por Stern.



**Figura 7. Variación del potencial superficial en función del pH.**

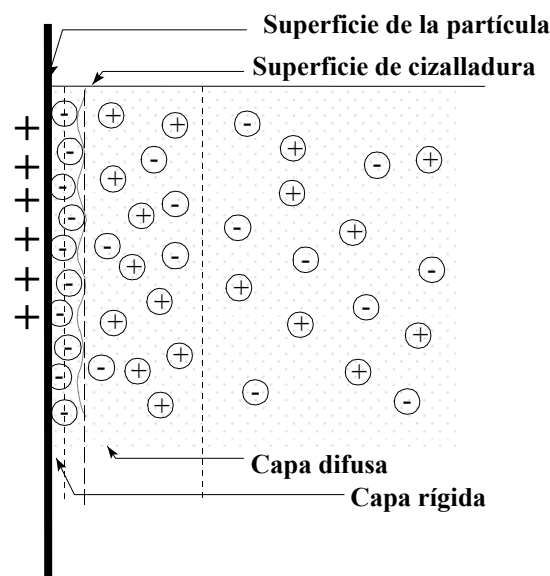
El modelo de Stern asume la formación de una primera capa rígida de aniones fijos no hidratados fuertemente adsorbidos a las superficies del sólido y una segunda capa difusa formada por iones de signo contrario y coiones en equilibrio estático con la primera capa. La concentración de iones de signo contrario al de la superficie de la partícula disminuye a medida que nos alejamos de ella (figura 8). La doble capa determina la repulsión electrostática.

Cuando una partícula se desplaza en un medio líquido la capa de Stern y parte de la capa difusa se desplazan con la partícula. El potencial en el plano formado entre la capa de Stern y la capa difusa se denomina potencial zeta ( $\zeta$ ) e indica el gradiente de potencial cuando el potencial superficial es constante. Al igual que para el potencial superficial, existe un valor de pH para el cual el potencial zeta es cero, denominado punto isoeléctrico (PIE). El punto de carga cero y el punto isoeléctrico coinciden cuando no existe adsorción específica en la superficie de la partícula. Los iones contrarios influyen en el espesor de la doble capa y, por tanto, en el potencial zeta; al aumentar la concentración de aquellos el espesor de la doble capa y el potencial zeta disminuyen. Es decir, el pH, la concentración de especies iónicas específicamente adsorbidas y la fuerza iónica de la suspensión



determinan la carga superficial. La principal ventaja del potencial zeta es la posibilidad de medirlo experimentalmente de manera sencilla mediante medidas electrocinéticas.

Junto con la formación de la doble capa y sus efectos en la repulsión electrostática, una dispersión presenta otra interacción característica, que es la fuerte tendencia de las partículas a atraerse mutuamente como consecuencia de las fuerzas de London van der Waals.



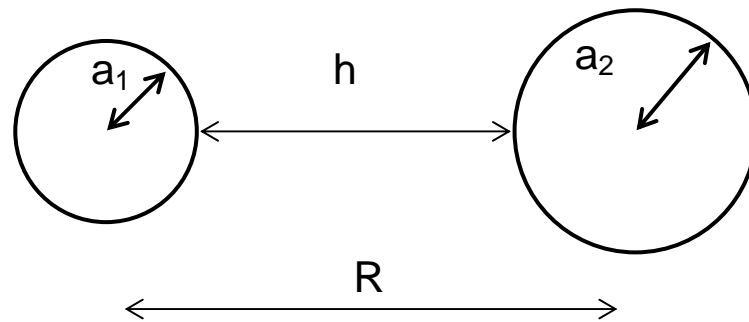
**Figura 8. Representación esquemática del modelo de doble capa de Stern.**

Derjaguin y Landau en 1941 y Verwey y Overbeek en 1943, propusieron independientemente que, en ausencia de efectos estéricos, el potencial total de interacción entre partículas coloidales ( $V_T$ ) se podría calcular como la suma de la repulsión electrostática correspondiente a la interacción de las dobles capas ( $V_R$ ) y la energía de atracción de van der Waals ( $V_A$ ):

$$V_T = V_R + V_A$$

**Ec. 9**

Ambas contribuciones al potencial se discuten a continuación.



**Figura 9. Posición relativa de dos partículas de diferente tamaño.**

#### Interacción de van der Waals

El potencial de interacción debido a la atracción de van der Waals ( $V_A$ ) entre dos partículas disimilares separadas una distancia  $h$  viene dado por:

$$V_A = \frac{A_{\text{Heff}}}{6} \left[ \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \frac{R^2(a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right]$$

**Ec. 10**

donde  $a_1$  y  $a_2$  son los radios de las dos partículas,  $A_{\text{Heff}}$  es la constante de Hamaker para dos partículas inmersas en un medio y  $R$  es la distancia entre los centros de las partículas ( $R = a_1 + a_2 + h$ ). La constante de Hamaker se calcula:

$$A_H = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$$

**Ec. 11**

donde  $A_{11}$  y  $A_{22}$  son las constantes de Hamaker para las partículas y  $A_{33}$  para el medio.

### Interacción electrostática

La interacción electrostática es debida a la repulsión entre dobles capas cargadas con el mismo signo que rodean a las partículas:

$$V_R = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 a_1 a_2}{(a_1 + a_2)} \left( 2\psi_1 \psi_2 \ln \left( \frac{1 + \exp(-\kappa D)}{1 - \exp(-\kappa D)} \right) + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln[1 - \exp(-D)] \right)$$

**Ec. 12**

donde  $\psi_1$  y  $\psi_2$  corresponden al potencial superficial de las partículas con radios  $a_1$  y  $a_2$ , respectivamente,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica,  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica relativa y  $\kappa$  se define como la inversa del espesor de Debye, el cual puede ser calculado empleando la siguiente ecuación:

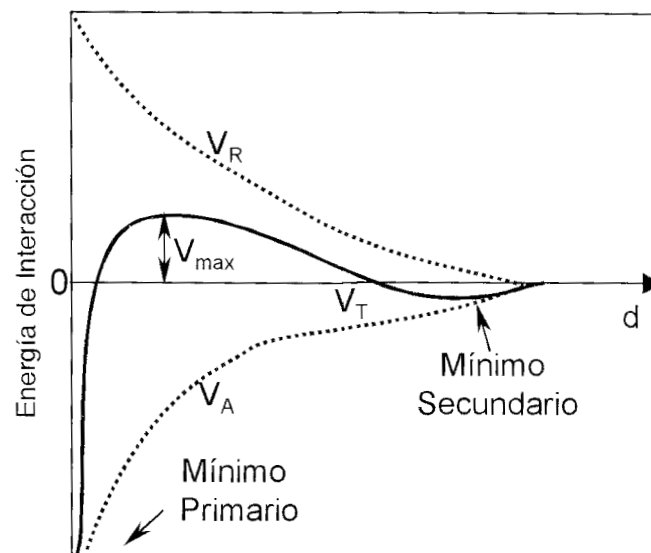
$$\kappa = \left( \frac{\sum z_i^2 n_i e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{1/2}$$

**Ec. 13**

donde  $n_i$  es la concentración de cada uno de los iones  $i$  presentes en el medio,  $e$  es la carga del electrón  $z_i$  es la valencia de cada ión,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

Los potenciales de repulsión ( $V_R$ ) y de atracción ( $V_A$ ) resultantes en función de la distancia de separación entre partículas así como el potencial de interacción total se observan en la figura 10.

Existen dos mínimos en la curva: 1) un mínimo primario en el que la atracción es dominante y las partículas están coaguladas, existiendo un contacto directo entre ellas, 2) un mínimo secundario en el que las partículas están muy próximas sin llegar a tocarse, debido a la presencia de una interfaz de unión, que puede ser una capa de moléculas de agua, o especies iónicas solvatadas. Este efecto de atracción, que tiene lugar a mayores distancias se denomina floculación. El máximo existente en la curva de potencial representa la barrera de potencial donde existe la máxima repulsión entre las partículas.



**Figura 10.** Energía potencial en función de la distancia de separación según la teoría DLVO.

### Mecanismos de estabilización

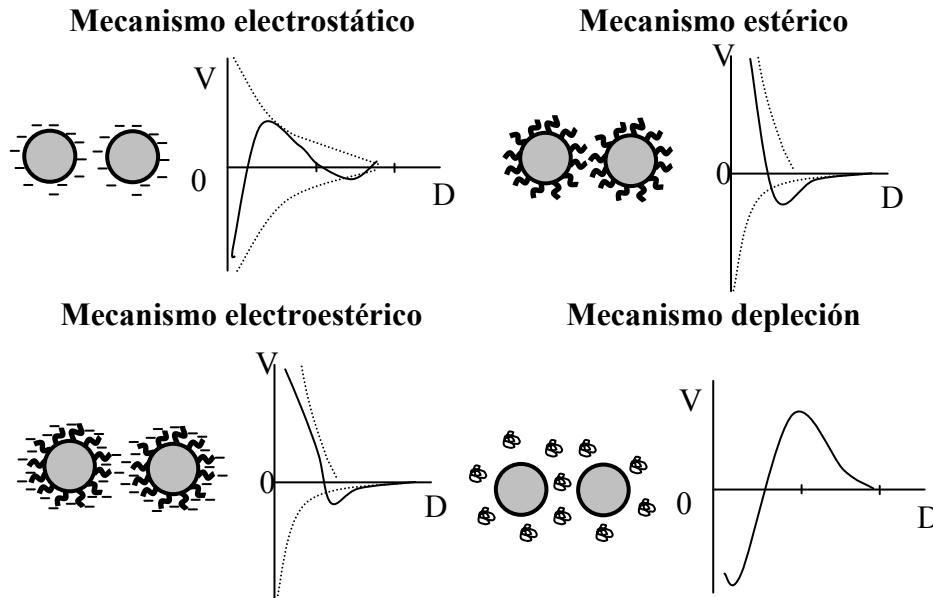
En estudios posteriores, se introdujo la energía potencial resultante de las interacciones producidas por las moléculas del medio de dispersión, conocidas como fuerzas no-DLVO, entre las que destacan las denominadas fuerzas estructurales ( $V_{EST}$ ).

$$V_T = V_R + V_A + V_{EST}$$

Ec. 14

Es posible controlar la estabilidad de las partículas en suspensión modificando la superficie de las mismas. Así por ejemplo, en el caso de la síntesis por heterocoagulación se provoca la coagulación de las partículas como consecuencia del predominio de las fuerzas atractivas, aunque en el procesamiento coloidal generalmente se busca la dispersión de las partículas en la suspensión mediante el predominio de las fuerzas de repulsión.

La figura 11 muestra los potenciales de interacción entre partículas resultantes para los diferentes mecanismos de estabilización. En el caso del **mecanismo electrostático** se observan distintos estados de la suspensión; estado disperso (barrera de energía) donde existe una repulsión entre las partículas, permaneciendo éstas uniformemente dispersas; estado floculado (mínimo secundario), en el que las partículas están muy próximas sin llegar a tocarse debido a la presencia de una monocapa de iones, lo que permite su redispersión y, por último, el estado de coagulación (mínimo primario) donde existe contacto directo entre las partículas, ya que predominan las fuerzas atractivas y no es posible la redispersión<sup>[116]</sup>.



**Figura 11. Potenciales de interacción de los distintos mecanismos de estabilización**

La estabilización electrostática se puede conseguir empleando dos tipos de defloculantes: un ión determinante de potencial o un ión contrario. En el caso de los iones contrarios los mejores para suspensiones cerámicas son sales de iones monovalentes, ya que iones divalentes o trivalentes provocan una fuerte reducción del espesor de la doble capa. En cerámica avanzada, además, se prefiere el uso de sales de amonio frente a iones alcalinos, ya que éstos son generadores de vidrios, en detrimento de las propiedades finales.

Otra vía de estabilización es la polimérica, en cuyo caso la teoría DLVO no permite calcular la repulsión total. La estabilización polimérica se puede conseguir mediante dos mecanismos básicos; el **mecanismo estérico** y el **mecanismo de depleción**. En ambos casos la presencia del polímero impide el contacto directo entre las partículas<sup>[116-119]</sup>.

En el **mecanismo estérico** se produce la adsorción de las moléculas de polímero en determinados puntos de la superficie de la partícula, provocando un crecimiento de la interfaz sólido-líquido y favoreciendo la estabilidad a distancias cortas. En la figura 11 se muestra el balance de los potenciales de interacción, donde se observa la desaparición del

mínimo primario debido a la imposibilidad de contacto directo entre la superficie de las partículas y que el rango de estabilidad del estado disperso ha aumentado notablemente<sup>[118,119]</sup>. Las principales ventajas de la estabilización estérica frente a la electrostática son:

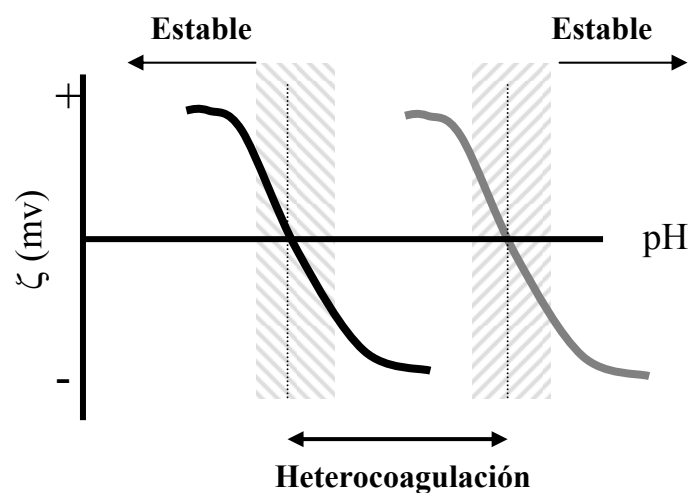
- Su validez tanto en medio acuoso como no acuoso.
- Su efectividad en suspensiones concentradas mientras que la estabilización electrostática pierde eficacia a altas concentraciones.
- Su capacidad de reversibilidad del estado floculado.
- Buen comportamiento frente a la congelación.

El efecto mixto que combina la estabilización electrostática y la estérica recibe el nombre de **mecanismo electroestérico**<sup>[113]</sup>. En sistemas estabilizados electroestéricamente, al igual que en la estabilización estérica, no existe mínimo primario, sólo el mínimo pseudosecundario correspondiente a la floculación. Mientras que a distancias interparticulares pequeñas actúa la estabilización estérica a distancias largas ha aumentado la barrera de energía potencial, aumentando la estabilidad de la suspensión debido a la repulsión electrostática (figura 11). El componente electrostático puede provenir de la carga neta de la superficie de la partícula o bien de cargas presentes en el polímero. Los polímeros iónicos reciben el nombre de polielectrolitos.

En el **mecanismo de depleción** las moléculas de polímero quedan libres en el medio obstaculizando la agregación de las partículas. En este caso sí es posible la coagulación de las partículas mediante la exclusión de las moléculas de polímero a medida que aquellas se aproximan (figura 11).

Hasta ahora se ha hablado de la repulsión electrostática existente entre partículas similares en suspensión, las cuales desarrollan sus dobles capas del mismo signo. En sistemas multifásicos, sin embargo, se puede producir el fenómeno de heterocoagulación,

el cual tiene lugar cuando coexisten partículas o especies con cargas superficiales opuestas, provocándose la atracción electrostática entre ellas. En la figura 12 se muestran los potenciales zeta en función del pH de dos especies diferentes. Se pueden definir dos zonas: la primera, a pH intermedios, donde se produciría la heterocoagulación debido a la carga opuesta de las partículas y las zonas de estabilidad a valores de pH extremos donde ambas especies tienen la misma carga.



**Figura 12. Heterocoagulación entre partículas con cargas de distinto signo.**

La alúmina y la sílice debido a sus puntos isoeléctricos típicos de  $\sim 9$  y  $\sim 2$  respectivamente, son unos perfectos candidatos para la heterocoagulación. Existen varios trabajos centrados en el estudio de la modificación superficial de partículas de alúmina mediante la adsorción de partículas de sílice y algunos de ellos emplean la heterocoagulación para sintetizar la mullita.



Fisher y col.<sup>[120]</sup> (2001) estudiaron la influencia del tamaño en la fracción de partículas de sílice adsorbidas en la superficie de la alúmina, concluyendo que tamaños similares de partícula impiden el recubrimiento de ésta. No obstante, empleando partículas de sílice por lo menos 10 veces menores que las de alúmina se consigue la adsorción homogénea sobre la superficie.

En 2006 García-Pérez y col.<sup>[121]</sup> determinaron la influencia de iones monovalentes y divalentes en la adsorción de sílice sobre alúmina, concluyendo que los iones pequeños apenas tienen influencia en la heterocoagulación. Sin embargo, moléculas que se pueden adsorber en la superficie de la alúmina reducen el número de OH libres perjudicando la posterior adsorción de las partículas de sílice (Al-O-Si). Por otro lado, establecieron una relación entre bajas velocidades de recubrimiento, la rápida sedimentación de las partículas y el crecimiento de los aglomerados. En un trabajo posterior<sup>[122]</sup> (2007) estudiaron los parámetros que afectan al crecimiento de los aglomerados con el objetivo de desarrollar un nuevo proceso de fabricación de esferas cerámicas. Mediante el control del pH, la fuerza iónica y la adición de moléculas que se adsorban en la superficie de la alúmina es posible fomentar el crecimiento de los aglomerados.

En 2002 Kaya y col.<sup>[123]</sup> estudiaron fenómenos de heterocoagulación y heterofloculación empleando un sol de boehmita (AlOOH), un sol de sílice y partículas de humo de sílice. Observaron, al igual que hicieran Fisher y col., la necesidad de emplear partículas de diferente tamaño para recubrir completamente la superficie de la alúmina. Comparando la heterocoagulación con la heterofloculación concluyeron que la primera permite un mejor empaquetamiento y homogeneidad de las partículas que se ve reflejado en las densidades de las piezas sinterizadas. Al igual que en la síntesis de mullita mediante rutas sol-gel, previamente a la formación de mullita ortorrómbica a 1200°C se forma la espinela Al-Si a 980°C, debido a la mezcla en escala nanométrica entre la boehmita y la sílice.

### **3. PROCESAMIENTO CERÁMICO**

La calidad y las características de los materiales de partida no garantizan las buenas propiedades de la pieza final, sino que es imprescindible la selección de un método de procesamiento acorde al requerimiento tecnológico del material deseado.

#### **3.1. GENERALIDADES**

El procesamiento cerámico engloba los procesos que se llevan a cabo en la fabricación de una pieza cerámica concreta, con la estructura y forma deseadas, partiendo del polvo inicial. Es necesario controlar los parámetros químico-físicos involucrados en cada una de las etapas del procesamiento con el objetivo de minimizar la introducción de defectos a lo largo del proceso<sup>[110-112]</sup>.

El conformado cerámico normalmente requiere una etapa previa de acondicionamiento de los materiales de partida; molienda, mezclado, separación, filtración, lavado, aglomeración u otros procesos específicos. Posteriormente, se realiza la etapa de compactación en la que se obtiene la pieza con la forma deseada de naturaleza porosa y quebradiza, llamada pieza en verde. Finalmente, se somete la pieza a un tratamiento térmico denominado sinterización durante el cual la pieza adquiere su consistencia y propiedades finales.

Existen tres tipos de conformado clasificados en función del contenido de humedad:

- Conformado por vía seca. La compactación tiene lugar en seco por medio de mecanismos de presión. La técnica más importante es el prensado, en sus distintas variedades.

- Conformado por vía plástica. El proceso de compactación se realiza a partir de una mezcla cerámica de alta plasticidad. Los métodos más destacados son la extrusión y el moldeo por inyección.
- Conformado por vía húmeda. También llamado conformado coloidal, hace uso de suspensiones coloidales estables y existen muchas técnicas, basadas en mecanismos de consolidación de filtración o de consolidación directa.

### **3.2. PROCESAMIENTO COLOIDAL**

La introducción de rutas coloidales en el procesamiento cerámico en los años 80 permitió controlar los mecanismos de estabilidad de las suspensiones, y con ellos reducir el número y tamaño de los defectos, y obtener una mayor reproducibilidad de los materiales, así como una mayor variedad de formas, siendo posible la obtención de piezas de forma casi definitiva<sup>[36,124]</sup>.

En los procesos coloidales de conformado es necesario conseguir una suspensión estable y homogénea, para lo cual es preciso conocer las fuerzas de interacción que pueden estar involucradas en la misma. En una suspensión, además de la interacción entre las partículas que la componen, existen interacciones partícula-disolvente y disolvente-disolvente, normalmente conocidas como mojado y solvatación, convirtiendo la suspensión en un sistema complejo de estudio con múltiples interacciones.

Las propiedades, uniformidad, grado de empaquetamiento, dispersión o aglomeración del material están directamente relacionadas con el control de las interacciones presentes en la suspensión. Por tanto, estos factores controlan la microestructura final del material y ésta, a su vez, dicha microestructura con las propiedades del mismo, creándose una fuerte relación entre las variables del proceso, la microestructura y las propiedades<sup>[110-112]</sup>.

### 3.2.1. Conformado coloidal

En la etapa de conformado se obtiene el compacto en vede mediante la consolidación de las partículas de la suspensión tras la eliminación del líquido. Los procesos de consolidación se pueden clasificar en función del mecanismo de separación sólido-líquido<sup>[125]</sup>.

- Consolidación por filtración. La consolidación de la pieza se consigue mediante la filtración de la suspensión a través de un molde poroso, que permite la absorción de agua por capilaridad pero no el paso de los sólidos, dando lugar a una capa cohesionada de partículas. Es necesaria la utilización de suspensiones con alto contenido en sólidos. Dentro de las técnicas de filtración el colaje en molde permeable es una de las técnicas más extendidas debido a sus ventajas económicas y medioambientales. El colaje permite obtener piezas de alta homogeneidad microestructural y una amplia variedad de geometrías, pero la cinética del proceso es lenta, impidiendo la formación de espesores superiores a unos pocos milímetros. Con el fin de minimizar este problema nacieron otras técnicas derivadas que aceleran el proceso de drenaje, tales como colaje con presión, colaje con centrifugación, colaje con microondas y colaje con vacío.
- Consolidación por coagulación-floculación. Se induce la coagulación o floculación de la suspensión estable de partida mediante cambios en el pH y/o la adición de sales (iones contrarios). En ambos casos se desestabiliza la suspensión aumentando la viscosidad y se consolidan las partículas. En estas técnicas, por tanto, se forma un gel físico a partir de la desestabilización de las partículas.
- Consolidación por gelificación. En este caso la gelificación se provoca mediante la adición de un monómero o componente polimérico a una suspensión cerámica, formándose un gel. De este modo se retiene una estructura sólida con una forma y geometría determinada. En este caso se forma un gel químico polimérico, que retiene

en su estructura a las partículas que no pierden su estabilidad. El proceso de polimerización se inicia mediante el empleo de iniciadores y catalizadores, en la gelificación química, o por un cambio brusco de la temperatura en la gelificación térmica.

– Consolidación por deposición- evaporación. Este grupo abarca las técnicas en las cuales la eliminación del líquido se produce por evaporación. Las técnicas de conformado más empleadas en este grupo son colaje en cinta, deposición electroforética (EPD), inmersión y centrifugación.

A partir de estos mecanismos de consolidación se pueden emplear diversas técnicas de conformado, como el simple vertido, la inyección a baja presión, etc. En todo caso, dado que el conformado por rutas coloidales se lleva a cabo con suspensiones concentradas, en las que la proporción total de agua es generalmente inferior al 50 % en vol. (excepto algunas técnicas de consolidación directa en las que se ha llegado a usar suspensiones con 60% en vol. de sólidos) las piezas recién conformadas pueden tener contenidos de agua muy elevados, por lo que la etapa de secado es crítica y ha de permitir un adecuado control dimensional y una densificación alta.

## **4. SINTERIZACIÓN**

El proceso de sinterización tiene lugar mediante el tratamiento de la pieza en verde a una determinada temperatura que permita que los mecanismos de transporte de masa tengan lugar. Después de la etapa de conformado se obtiene un compacto cerámico formado por una red sólida compuesta por las partículas de los sólidos y una fase de poros interconectados. En el proceso de sinterización la fase porosa se vuelve discontinua llegando a desaparecer en algunos materiales<sup>[126,127]</sup>.

### **4.1. SINTERIZACIÓN EN ESTADO SÓLIDO**

La sinterización en estado sólido tiene lugar cuando la temperatura de sinterización es inferior al punto de fusión de cualquiera de las fases que componen la pieza en verde. El proceso comienza con la formación de cuellos de unión entre partículas, permaneciendo la porosidad abierta y no existiendo crecimiento de grano; en esta primera etapa se produce la mayor contracción. A continuación comienza el crecimiento de grano hasta que la porosidad comienza a cerrarse, también se produce contracción de la pieza pero menor que en la etapa previa. Finalmente, la porosidad es cerrada estando situados los poros en los bordes de grano hasta que desaparece por el crecimiento de los mismos.

### **4.2. SINTERIZACIÓN EN PRESENCIA DE UNA FASE LÍQUIDA**

La sinterización de la fase sólida se produce ayudada por una fase líquida en la cual el sólido tiene una cierta solubilidad a la temperatura a la que se produce la sinterización. En este caso la fuerza conductora de la densificación es la presencia del líquido entre las partículas, debido a que favorece el transporte de masa entre las mismas.

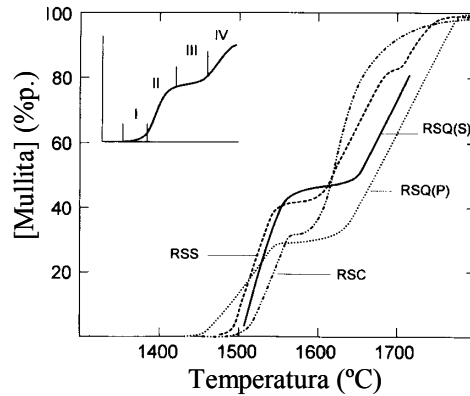
La sinterización tiene lugar en tres etapas: 1) etapa de reagrupamiento, en la cual se produce un empaquetamiento con un grado de coordinación mayor y se minimiza la

superficie total de poros. En esta etapa se produce la mayor parte de la densificación existiendo una relación entre el volumen de líquido formado y aquella aunque nunca se puede alcanzar la densificación completa debido a los gases atrapados en la estructura. 2) etapa de solución-precipitación, donde la densificación sucede debido a una reorganización de las partículas. En esta etapa se produce un transporte de materia favorecido por la presencia de los poros en la fase líquida que provocan presión en los puntos de unión de las partículas y aumentan la solubilidad de las mismas. De este modo, se produce una disolución en los puntos de contacto entre partículas sólidas permitiéndose el transporte de masa y la posterior precipitación en la superficie de los granos. 3) Etapa de coalescencia, en la que tiene lugar la recristalización y el crecimiento de los granos. Cuando la cantidad de fase líquida no es suficiente como para recubrir los granos parte del proceso de transporte de materia tiene lugar en estado sólido.

#### **4.3. SINTERIZACIÓN REACTIVA**

La sinterización reactiva nace como una solución para los problemas de densificación de la mullita e incluye todos aquellos métodos en los cuales la mullitización tiene lugar durante la sinterización, ya sea mediante la reacción directa de los óxidos, aluminosilicatos o de otros precursores. La temperatura y la velocidad de formación de la mullita dependen principalmente de las fases la pureza, la cristalinidad y el tamaño de partícula de los materiales de partida<sup>[8,45,128]</sup>.

Se han llevado a cabo diversos trabajos empleando mezclas de óxidos tales como  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con cuarzo (RSQ), cristobalita (RSC) y vidrio de sílice (RSS), tanto la alúmina como la sílice eran de tamaño micrométrico, con el objetivo de estudiar la influencia del reactivo de sílice en la temperatura y etapas de formación de la mullita, poniendo de manifiesto la importancia de las impurezas en la sinterización reactiva (figura 13)<sup>[38,129,130]</sup>.



**Figura 13. Formación de mullita mediante sinterización reactiva de alúmina y sílice<sup>[38]</sup>.**

En los tres casos se pueden observar tres etapas comunes: I) nucleación de la mullita, II) y IV) alta velocidad de mullitización, III) zona de relajamiento o de bajo crecimiento. No obstante, en cada uno de los casos las reacciones se desarrollan de diferente manera.

- La reacción de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con cuarzo (figura 14) Comienza con la fusión de los bordes de los granos de cuarzo ( $1100^\circ\text{C}$ ) formándose un fundido de sílice con alúmina, la temperatura de formación de dicho fundido y su viscosidad están íntimamente ligados a las impurezas presentes en los granos de cuarzo. La nucleación de la mullita se produce en torno a  $1450\text{-}1470^\circ\text{C}$  seguida de una etapa de mullitización rápida en presencia de fase líquida donde tiene lugar la penetración del fundido de sílice en los granos de alúmina. Posteriormente, la velocidad de formación de la mullita disminuye debido a la cristalización de cristobalita menos reactiva que el cuarzo. Finalmente, a temperaturas superiores a  $1650^\circ\text{C}$ , se produce de nuevo la mullitización a altas velocidades.



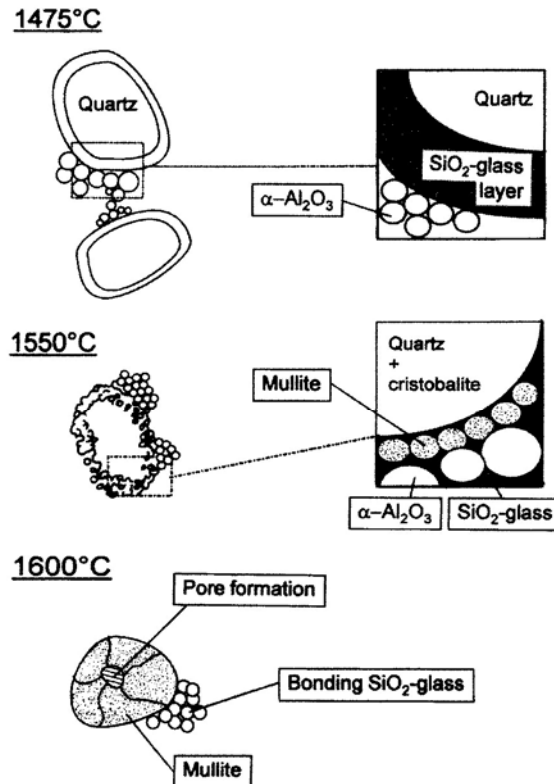


Figura 14. Mecanismo simplificado de sinterización reactiva de  $\alpha$ -alúmina y cuarzo<sup>[38]</sup>.

- La reacción de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con cristobalita (figura 15) Debido a la baja cantidad de impurezas de la cristobalita la formación de la mullita en las primeras etapas tiene lugar en fase sólida, siendo necesarias mayores temperaturas que en el caso del cuarzo. Sin embargo, cuando la temperatura alcanzada es muy elevada  $>1600^\circ\text{C}$  se produce la reacción en presencia de fase líquida a altas velocidades.

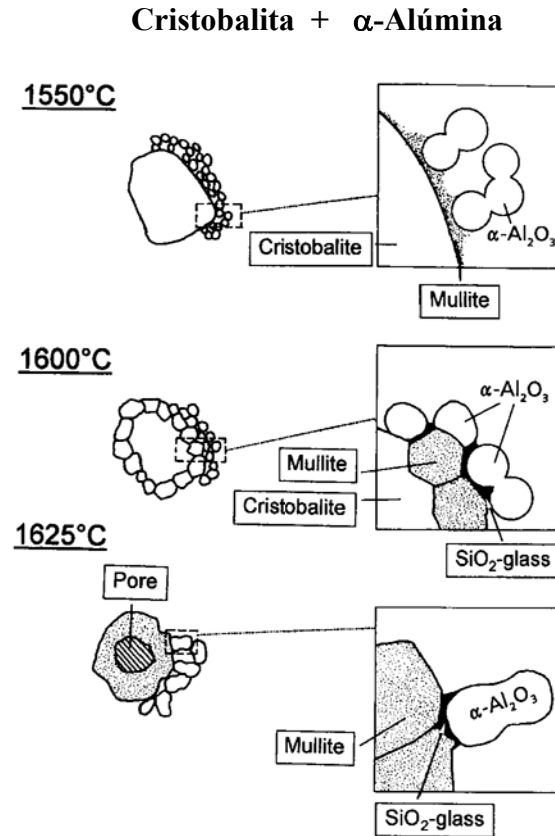


Figura 15. Mecanismo simplificado de sinterización reactiva de  $\alpha$ -alúmina y cristobalita<sup>[38]</sup>.

- La reacción de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con vidrio de sílice (figura 16) Es un proceso parecido al de la cristobalita debido a la transformación del vidrio en cristobalita antes de la formación de la mullita que posibilita la reacción en fase sólida.

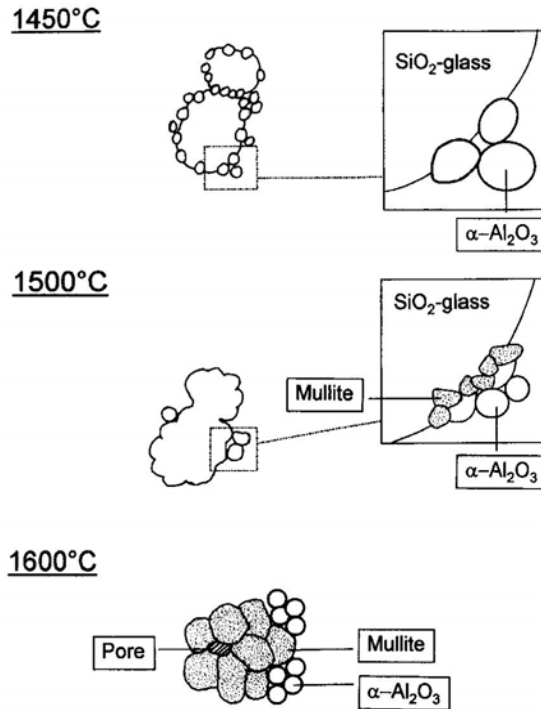


Figura 16. Mecanismo simplificado de sinterización reactiva de  $\alpha$ -alúmina y virio de sílice<sup>[38]</sup>.

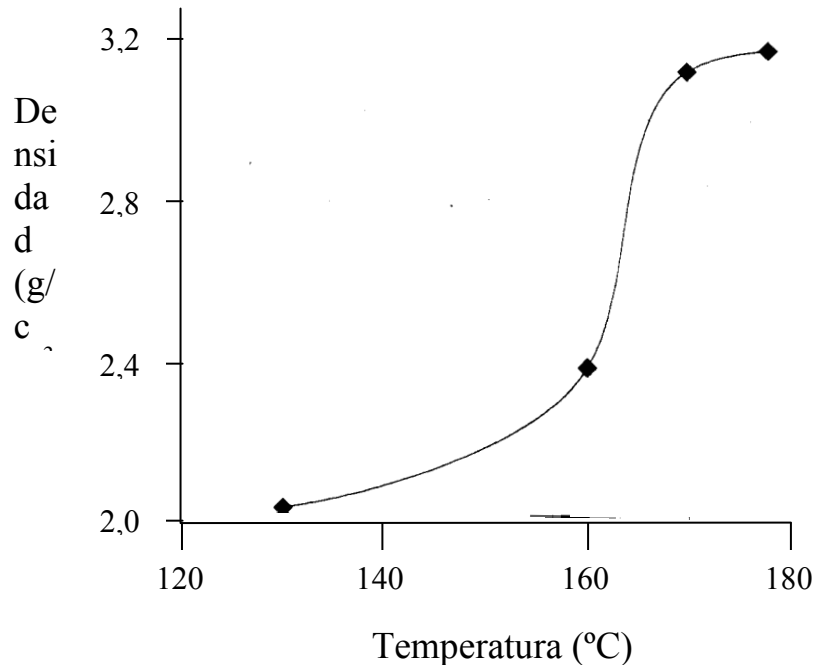
Schneider y col.<sup>[38,50]</sup> concluyeron que la presencia de la fase líquida disminuye la temperatura necesaria para la sinterización de la pieza debido a que la densificación tiene lugar previamente a la etapa de mullitización. Sin embargo, en los casos en los que la reacción transcurre en estado sólido sólo una parte de la densificación sucede antes de la formación de la mullita, necesitándose mayores temperaturas y obteniéndose menores densidades relativas.

Otra forma de favorecer la densificación frente a la síntesis de mullita es reduciendo el tamaño de partícula. La cinética de densificación depende de  $d^{-2}$  ó  $d^{-3}$  (siendo  $d$  el tamaño medio de partícula) mientras que la cinética de reacción de la mullita depende en  $d^{-1}$  ó  $d^{-2}$ . Al igual que en la síntesis de polvos de mullita expuesta en los apartados 2.2.1 y 2.2.2, al reducir el tamaño de partícula aumenta la homogeneidad y proximidad de los

reactivos<sup>[45]</sup>. Por ello, el empleo de las rutas químicas coloidales o sol-gel permiten un mayor control de la microestructura de los materiales.

Existe una gran variedad de trabajos de síntesis de mullita por sol-gel empleando alcóxidos de Al y Si en los que son necesarias temperaturas comprendidas entre 1400-1500°C. En la década de los 80 y principio de los 90, la mayor parte de los trabajos empleaban geles bifásicos a partir de geles de boehmita y soles de sílice y, la formación de la mullita se producía a 1200-1300°C obteniéndose densidades más altas que en los casos anteriores debido a que los componentes se encuentran homogéneamente mezclados a escala nanométrica. Sin embargo, para conseguir densidades > 80% hace falta alcanzar temperaturas >1600°C. La ruta sol-gel permite disminuir notablemente la temperatura de síntesis de la mullita, pero se necesitan altas temperaturas para obtener altas densidades de las piezas. Debido a este problema se han llevado a cabo diversos estudios centrados en la evolución térmica y microestructural de los geles de mullita<sup>[8,62,131,132]</sup>.

Osendi y col. en 1992 estudiaron los geles de mullita 3:2<sup>[69]</sup> y posteriormente, en 1997, los geles 2:1<sup>[68]</sup>, observando en ambos casos que la máxima velocidad de densificación tiene lugar entre 1000-1300°C debido al fenómeno de sinterización en presencia de líquido. Dicha densificación se ve retardada en torno a los 1300°C debido a la nucleación y crecimiento de la mullita. A pesar de las bajas temperaturas de comienzo de la formación de mullita son necesarias temperaturas superiores en las cuales existe presencia de fase líquida para obtener la completa densificación de las piezas (figura 17).



**Figura 17.** Evolución de la densidad en función de la temperatura de sinterización en geles de mullita 3:2<sup>[69]</sup>.

Kara y col. (2000) <sup>[57]</sup> estudiaron la sinterización de mezclas de sílice coloidal con pseudoboehmita y sulfato de aluminio. La densificación y formación de mullita en ambos casos es diferente. Cuando se emplea boehmita la densificación ocurre hasta 1250°C en un 95% sin formación de mullita; sin embargo, cuando se ha utilizado sulfato de aluminio la máxima densificación es de 70%, previa a la formación de mullita que se consigue a 1200°C/5h. Mediante un estudio por microscopía electrónica de transmisión observaron que la formación de mullita depende principalmente de los materiales de partida empleados y del método de procesamiento.

La influencia de aditivos que favorezcan la formación de la fase líquida a menores temperaturas permite alcanzar mejores densidades. La adición de  $Y_2O_3$ , MgO o CaO en

concentraciones típicas de 1-2 % p. ha demostrado que mejora la densidad de los materiales de 2,0 a 3,0 g/cm<sup>3</sup> [128,133].

Hong y col. [134] en 1998 estudiaron el efecto de dopar la mullita mediante la adición de pequeñas cantidades de titania observando mejores densidades de los materiales debido a la reducción de la viscosidad del fluido. Este efecto de la TiO<sub>2</sub> también ha sido observado por Ebadzadeh en 2005 en materiales de mullita-circona [135].

Yamuna y col. [133] estudiaron la influencia de diferentes carbonatos en la formación de mullita a partir de caolinita, obteniendo diferentes densidades y estructuras de los granos de mullita dependiendo del aditivo empleado. También observaron que la amorfización de la caolinita favorecía el crecimiento de la mullita.

La relación entre la estructura del reactivo y la formación de la mullita fue estudiada por Rodrigo y col. [45], que observaron que la presencia de defectos en la estructura de los reactivos favorece la difusión de los cationes. Así, la formación de mullita partiendo de  $\gamma$ -alúmina tiene lugar antes que si se emplea  $\alpha$ -alúmina.

Las temperaturas de formación y sinterización de la mullita dependen de la ruta de síntesis seleccionada así como de la densidad y la distribución de granos en las piezas en verde. Este efecto se ve reflejado en las diferentes temperaturas (figura 13) obtenidas en el caso del cuarzo dependiendo del proceso de conformado. En las piezas obtenidas mediante colaje la reacción (RSQ(S)) transcurre a temperaturas menores debido al mejor empaquetamiento de la pieza frente a las obtenidas por prensado (RSQ(P)). Por ello también el procesamiento juega un papel muy importante en el diseño de los materiales de mullita.



## **II. OBJETIVOS**





Los materiales de alúmina- mullita tienen un gran interés debido a la mejora de su comportamiento como consecuencia de la adición de una segunda fase cristalina. Los materiales de alúmina presentan unas excelentes propiedades mecánicas a temperatura ambiente, lo que les confiere una gran aplicabilidad como materiales estructurales. Sin embargo, a altas temperaturas la calidad de su comportamiento mecánico disminuye, mostrando baja resistencia al choque térmico. La incorporación de la segunda fase de mullita, con excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura, permite solventar este inconveniente a alta temperatura sin afectar a las propiedades a temperatura ambiente, siempre y cuando esta adición suponga una presencia minoritaria con respecto a la matriz de alúmina.

El objetivo de este trabajo es la preparación de materiales alúmina-mullita con un 10 % en volumen de la segunda fase. El comportamiento y las propiedades del material final dependen de la microestructura del mismo que a su vez está influenciada por el proceso de preparación y los materiales de partida empleados. Por todo ello, en este trabajo se han planteado diferentes rutas manteniendo siempre la misma matriz de alúmina y variando el tipo de mullita utilizada. El efecto del tipo de mullita seleccionado se ha evaluado en términos microestructurales junto con su respuesta mecánica.

En general se han seguido dos estrategias para la preparación de los materiales. La primera de ellas consiste en la introducción de la fase mullita como tal para el conformado posterior de los materiales, mientras que la segunda estrategia implica la formación in situ de la mullita durante la sinterización, partiendo de materiales alúmina-sílice. Dentro del primer grupo se han planteado dos rutas principales: por un lado la utilización de polvos comerciales de mullita, cuya principal diferencia es el tamaño de partícula primaria, y polvos de mullita obtenidos por diferentes métodos de síntesis como son la combustión y la reacción de alúmina y sílice en suspensión.

La síntesis por combustión aprovecha la energía liberada en la reacción redox autosustentada a partir de disoluciones de los cationes deseados para sintetizar los correspondientes óxidos. Como fuente de aluminio se ha empleado nitrato de aluminio y como aporte de silicio se han ensayado dos posibles fuentes, TEOS y una suspensión de sílice comercial y como combustible o fuel de la reacción urea. En esta combustión es necesaria la adición de un coadyuvante que favorezca la reacción, por lo que han seleccionado cuatro aditivos: nitrato amónico, cloruro amónico, ácido nítrico y agua oxigenada y se ha estudiado la influencia de cada uno en el proceso de combustión. En todos los casos se ha realizado un estudio termodinámico detallado.

La segunda ruta de síntesis explorada en este trabajo consiste en la modificación de la carga superficial de las partículas de alúmina y sílice en suspensión, de forma que sea posible provocar la heterocoagulación o la dispersión de las mismas. La heterocoagulación se ha conseguido a pH ácido, donde las partículas de alúmina están cargadas positivamente, mientras que las de sílice poseen carga negativa. Sin embargo, a pH básico, ruta de dispersión, ambas partículas están cargadas negativamente, manteniéndose dispersas en el medio debido a la repulsión electrostática existente entre ellas.

Los compactos en verde se han obtenido mediante colaje en escayola de las suspensiones de alúmina- mullita o alúmina-sílice optimizadas desde el punto de vista coloidal. La influencia de las diferentes rutas se ha evaluado mediante la caracterización de los materiales en verde y sinterizada haciendo especial hincapié en la microestructura y el comportamiento mecánico de las piezas finales.

## **III. EXPERIMENTAL**

Procedimiento experimental\_\_\_\_\_

## 1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 1.1. SÍNTESIS DE MULLITA

En la tesis se han llevado a cabo dos rutas de síntesis de polvos de mullita: síntesis por combustión y síntesis por heterocoagulación.

#### 1.1.1. Síntesis por combustión

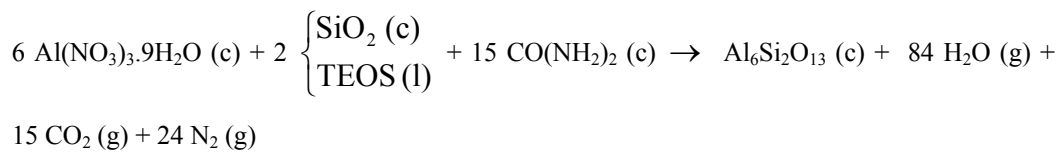
##### **Reactivos**

Como fuente de Al se empleó  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (grado de reactivo analítico, Panreac, España) y como fuente de Si se emplearon tetraetilortosilicato (TEOS, ABCR, Alemania) y una suspensión acuosa comercial de sílice coloidal (LEVASIL 200A/40, Bayer, Alemania) con un contenido en sólidos del 40% en peso, pH 3, con un tamaño medio de partícula de 15 nm y una superficie específica de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Se añadió urea (grado de reactivo analítico, Panreac, España) como fuel y como coadyuvantes de combustión se ensayaron los siguientes reactivos;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (grado de reactivo analítico, Panreac, España). Para disolver los reactivos se utilizó  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada [Millipore (EEUU) con un resistividad mayor de  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ].

##### **Procedimiento**

Para determinar la cantidad estequiométrica de urea en la reacción de combustión se utilizó el criterio de la química de explosivos. Según éste la valencia de oxidación del  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  es  $-15$ , la valencia de reducción de la urea es  $+6$ , y tanto al TEOS como al  $\text{SiO}_2$  se les asigna valencia 0, ya que no intervienen en la reacción redox.

Los moles de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{SiO}_2$  o TEOS, dependiendo del caso, están determinados por la estequiometría de la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), y la cantidad de urea estequiométrica calculada por el balance de valencias (ec. 7ec.8) es 15 moles ( $6 \times 15 + 6m = 0$ ). Fijada la cantidad de urea se obtiene la reacción de referencia a partir de la cual se modifican las cantidades de reactivos o se incorporan nuevos aditivos para estudiar el efecto de los mismos;



**Ec. 15**

Se diseñaron dos grupos de experimentos:

1. Empleando TEOS como fuente de Si, manteniendo la relación Al/Si (6/2) y adicionando excesos de urea sobre la cantidad estequiométrica (tabla 3), según un proceso convencional de combustión de disolución.
2. Utilizando una suspensión de sílice coloidal como fuente de Si, según un procedimiento novedoso de combustión de una suspensión. Con el fin de estudiar la influencia de los reactivos se realizaron distintos tipos de ensayos:
  - Manteniendo la relación Al/Si (6/2) y adicionando excesos de urea de hasta un 200% con respecto a la concentración molar estequiométrica, ensayos S1 a S5 (tabla 4.a).
  - Manteniendo la relación Al/Si (6/2) con excesos de urea del 100 y 200% sobre la cantidad estequiométrica y adicionando 5 moles de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a los ensayos S4 y S5 (tabla 4.b) para estudiar el efecto de los aditivos de combustión (ensayos SC1 a SC8).
  - Adicionando excesos de  $\text{SiO}_2$  (10, 15 y 20% en peso) a los ensayos SC1 y SC4 (con suspensión de sílice coloidal) para intentar obtener polvo de mullita monofásico (tabla 5).

**Tabla 3.** Concentración de los reactivos y coeficiente estequiométrico elemental ( $\Phi_e$ ) de las mezclas de reacción empleando TEOS como fuente de Si. (En todos los ensayos se añadieron 2 moles de TEOS y 6 moles de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).

Mezcla de reacción		T1	T2
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	n° moles	15	22,50
	% exceso	0	50
$\Phi_e$		1	0,78

**Tabla 4.** Concentración de los reactivos y coeficiente estequiométrico elemental ( $\Phi_e$ ) de las mezclas de reacción empleando una suspensión de sílice coloidal como fuente de Si. (En todos los ensayos se añadieron 2 moles de  $\text{SiO}_2$  y 6 moles de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )

**a. Sin aditivo de combustión**

Mezcla de reacción		S1	S2	S3	S4	S5
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	n° moles	15	18,75	22,50	30	45
	% exceso	0	25	50	100	200
$\Phi_e$		1	0,86	0,78	0,69	0,52

**b. Con aditivo de combustión**

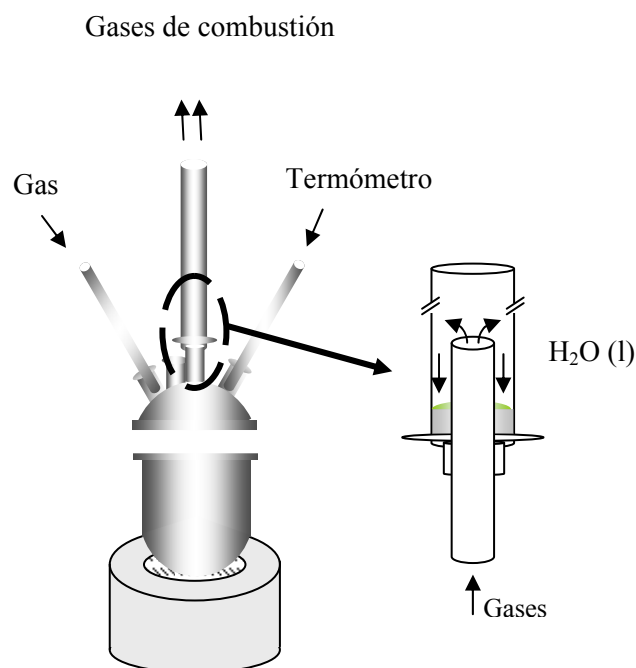
Mezcla de reacción		SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	n° moles	30	30	30	30	45	45	45	45
	% exceso	100	100	100	100	200	200	200	200
Coadyuvante (5 moles)		$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{HNO}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{HNO}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}_2$
$\Phi_e$		0,71	0,76	0,62	0,68	0,57	0,59	0,51	0,56



**Tabla 5.** Concentración de los reactivos y coeficiente estequiométrico elemental ( $\Phi_e$ ) de las mezclas de reacción empleando una suspensión de sílice coloidal como fuente de Si y añadiendo distintos aditivos de combustión. (Las mezclas de reacción se prepararon añadiendo 6 moles de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).

Mezcla de reacción	SC1-10	SC1-15	SC1-20	SC4-10	SC4-15	SC4-20
Sílice /mol	2,2	2,3	2,4	2,2	2,3	2,4
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	n° moles	30	30	30	30	30
	%exceso	100	100	100	100	100
Coadyuvante (5 moles)	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$
$\Phi_e$	0,71	0,71	0,71	0,68	0,68	0,68

Las reacciones de combustión se llevaron a cabo utilizando un reactor diseñado en el ICV. Dicho reactor consta de un recipiente de vidrio (figura 18) cerrado por una tapa acoplada de tres bocas que permite la incorporación simultánea de una corriente de aire, un termómetro para evaluar la evolución de la temperatura durante la reacción y una salida de gases de reacción rodeada por un tubo de vidrio donde se produce la acumulación del agua condensada y se evita su retorno al reactor. El recipiente vítreo se calienta durante la reacción, mediante una manta eléctrica que permite un calentamiento uniforme de la masa de reacción no siendo necesario el uso de hornos, muflas, etc. La principal ventaja de este sistema frente a los tradicionalmente utilizados<sup>[94,96,106]</sup> (crisoles, cápsulas, vasos de precipitados, de porcelana, cuarzo, vidrio o alúmina) es la escasa pérdida de producto, la baja temperatura necesaria para que trascorra la reacción, y la sencillez del equipamiento que permite que todas las etapas de la reacción tengan lugar en él.

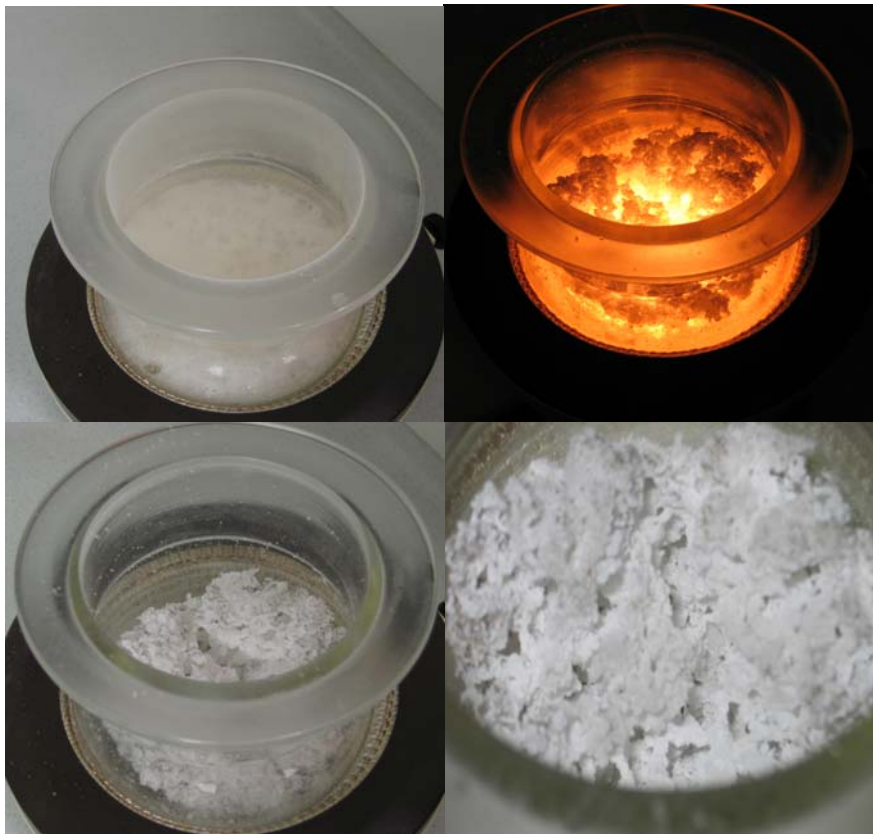


**Figura 18. Esquema del reactor diseñado para llevar a cabo la reacción de combustión.**

Las mezclas de reacción se prepararon disolviendo los reactivos sólidos  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , la urea y, en algunos ensayos, el ayudante de combustión ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), en la cantidad mínima de  $\text{H}_2\text{O}$  (aproximadamente 15 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  en 50 g de sólidos). Una vez disueltos los sólidos se añadieron los reactivos líquidos: el portador de Si, TEOS o Levasil, y, en su caso, el ayudante de combustión  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{HNO}_3$ . Se homogenizó la muestra mediante agitación magnética. Seguidamente, se puso el reactor en la manta eléctrica a temperatura baja ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) para evaporar el  $\text{H}_2\text{O}$  de la disolución-suspensión y así obtener una masa reactiva homogénea. Una vez eliminado el  $\text{H}_2\text{O}$  se calienta el reactor a mayor temperatura ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ). Cuando la masa reactiva alcanza la temperatura adecuada, la reacción tiene lugar y se forma una espuma que se vuelve incandescente y alcanza la ignición, en algunos casos con formación de llama. La duración típica de la combustión es de unos 10 segundos, aunque el tiempo y la violencia de la reacción

dependen de la cantidad de urea y de los aditivos añadidos (figura 19). Una vez finalizada la reacción se obtuvo una estructura blanca muy porosa que es fácilmente reducible a polvo mediante una molienda en un mortero de ágata.

El polvo sintetizado se caracterizó mediante análisis químico con espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), superficie específica ( $S_e$ ), distribución de tamaños de partícula, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).



**Figura 19. Fotografías de las distintas etapas de la combustión**

Los polvos sintetizados presentan una morfología irregular y un tamaño de partícula grande debido a las altas temperaturas alcanzadas durante la reacción de combustión. Por lo tanto, se realizó un estudio de molienda por atrición de los polvos SC1-20 y SC4-20, denominados M1 y M2, respectivamente, para reducir el tamaño de partícula de cara a su posterior conformado. La molienda se llevó a cabo en un molino de atrición adicionando 20 g de polvo sintetizado en 50 ml de alcohol isopropílico y empleando 93 g de bolas de alúmina de 1,5 mm de radio, se realizaron medidas del tamaño de partícula cada hora hasta un total de 8 horas de molienda. Una vez optimizado el proceso de molienda se caracterizaron los polvos obtenidos mediante microscopía de barrido y difracción de Rayos X.

#### 1.1.2. Síntesis por reacción de alúmina y sílice a partir de suspensiones

##### **Reactivos**

Se emplearon dos polvos comerciales de  $\gamma$ -alúmina (BAIKOWSKI CR125, Francia) y (BAIKOWSKI B105, Francia) y dos suspensiones comerciales de sílice coloidal LEVASIL 200E/20 y LEVASIL 200A/40 (Bayer, Alemania) que contienen 20 y 40 % p. de partículas de sílice estables a pH 3 y 9, respectivamente. Como dispersantes se emplearon disoluciones 0.01 M de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck, Alemania).

##### **Procedimiento**

Los polvos comerciales de alúmina están formados por aglomerados de nanopartículas. Para reducir el tamaño de los mismos fue necesario introducir una etapa de molienda por atrición. Para estudiar la etapa de molienda se realizó un diseño estadístico de experimentos (DEE) desarrollado en el Laboratoire des Poudres (EPFL, Suiza) cuyo objetivo es seleccionar las condiciones adecuadas para desaglomerar los polvos comerciales de alúmina.

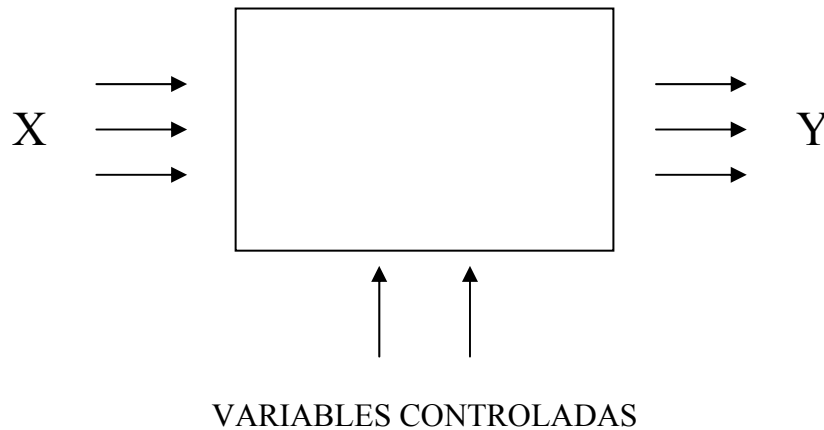
### Diseño estadístico de experimentos

El método tradicional de experimentación consiste en variar una condición o factor partiendo de las condiciones iniciales y manteniendo el resto de los factores fijos. Dependiendo de la respuesta se determina la influencia del factor estudiado. Dicho procedimiento se repite para todos los factores que se quieran estudiar en un sistema. El método tradicional requiere una alta cantidad de ensayos experimentales y su principal inconveniente es que no es capaz de determinar la interacción entre los factores.

Con el fin de paliar los inconvenientes del método tradicional es necesario diseñar una experimentación reducida donde sea posible variar más de un factor simultáneamente que permita obtener la información buscada.

El objetivo del diseño estadístico de experimentos (DEE) o diseño experimental es ayudar al experimentador empleando una metodología basada en principios matemáticos y estadísticos que permite seleccionar una estrategia experimental adecuada para obtener la información deseada con el mínimo coste y evaluar los resultados experimentales obtenidos con una alta fiabilidad. Mediante el diseño de experimentos se minimiza tanto el número de experimentos realizados como la influencia de los errores experimentales en los resultados buscados.

El DEE es aplicable a sistemas en los cuales se observa una o más variables dependientes o respuestas (Y) cuyo valor depende de una o más variables independientes (X) controlables, llamados factores. Las respuestas pueden estar también influenciadas por otras variables no controladas por el experimentador (figura 20). Aunque el DEE se puede aplicar cuando se estudia un solo factor el mejor rendimiento se obtiene cuando se estudia más de un factor.



**Figura 20. Representación de un sistema de estudio en DEE.**

El procedimiento del DEE consta de las siguientes etapas:

- Definir el objetivo. Cuanto más claramente esté planteado el objetivo y la información que se desea obtener mayor es la ayuda del DEE.
- Identificar los factores que pueden influenciar la función objetivo. Determinar qué posibles variables controladas afectan a nuestro sistema de estudio.
- Establecer un plan de experimentación que minimice los efectos de las variables incontroladas.
- Realizar la experimentación acorde al plan desarrollado.
- Estudiar las influencias de los factores con el fin de cumplir el objetivo planteado utilizando un modelo matemático. A través de los resultados experimentales se pueden calcular los efectos de los factores, así como de sus interacciones mediante el empleo del test ANOVA. El análisis de varianza (ANOVA) es una potente herramienta estadística que permite la comparación de múltiples columnas y filas de datos estableciendo si se observa una variación significativa de los mismos, de manera que se puede determinar si existe o no una influencia de los factores estudiados.

En esta tesis el DEE empleado se basa en una de las estrategias más comunes: **el diseño factorial completo** que abarca todas las etapas del proceso.

El diseño factorial está definido por la expresión  $2^k$ , donde k es el número de factores definidos del sistema y 2 el número de niveles, es decir los valores que pueden adoptar los factores (sea por ejemplo un factor, la temperatura, a dos niveles 25 y 30 °C). Los ensayos experimentales se diseñan de forma que se varían aleatoriamente varios factores al mismo tiempo pero evitando que cambien siempre en el mismo sentido, de esta manera se reducen notablemente el número de ensayos experimentales necesarios siendo posible obtener la información deseada con la menor incertidumbre siguiendo el plan experimental.

Los factores que se consideraron fueron: el polvo de alúmina, el tipo de dispersante y el tiempo de molienda. Se desarrolló un diseño factorial  $2^3$  donde se evaluó la influencia de los tres factores a dos niveles (tabla 6).

**Tabla 6. Factores y dominio experimental.**

Factores	Dominio Experimental	
	Nivel (-)	Nivel (+)
Polvo de Alúmina	B105 (B)	CR125 (C)
Dispersante	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
Tiempo de Molienda	2h	3h

En la tabla 7 se observa el plan experimental diseñado por el programa de DEE de manera aleatoria. Los experimentos se realizaron en el orden señalado en el plan experimental; en cada ensayo se emplearon 25 g de polvo comercial de alúmina dispersados en 70 g de dispersante. El pH de la suspensiones se ajustó antes de la atrición a pH~2 mediante la adición de HNO<sub>3</sub> 8% p., para prevenir la coagulación de la suspensión durante la etapa de molienda. Las suspensiones se molieron por atrición

empleando un molino de porcelana con bolas de circona de 1,25 mm de diámetro y una velocidad de 1700 rpm. Las suspensiones molidas se caracterizaron midiendo el pH, el potencial zeta y el tamaño de partícula. Las suspensiones se congelaron en nitrógeno líquido durante 15 minutos y, posteriormente, se liofilizaron durante 30h para eliminar el dispersante impidiendo la reaglomeración de las partículas durante el proceso de secado. Se midieron la superficie específica y el tamaño de poro de los polvos liofilizados.

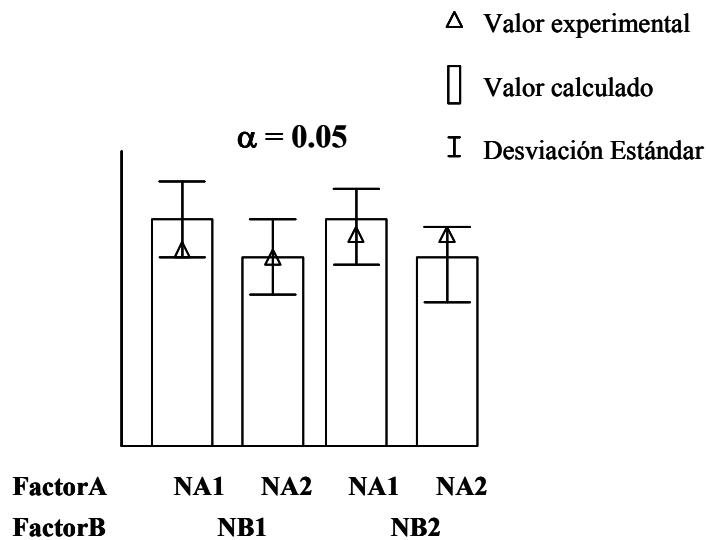
**Tabla 7. Plan experimental**

Polvo de Alúmina	Dispersante	Tiempo de Molienda	Orden
B	HNO <sub>3</sub>	2h	7
C	HNO <sub>3</sub>	2h	8
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2h	3
C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2h	2
B	HNO <sub>3</sub>	3h	1
C	HNO <sub>3</sub>	3h	4
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3h	6
C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3h	5

Una vez realizada la parte experimental el programa analiza los datos o respuestas (Y) empleando un análisis de varianza (ANOVA) y determina la influencia de cada uno de los factores representando los resultados en un diagrama de barras como el de la figura 21. Para analizar los resultados con el análisis de varianza es necesario introducir el nivel de confianza de los resultados experimentales, o lo que es lo mismo, el error tipo I. En este ejemplo, al igual que en el sistema estudiado en la tesis, se asume un error tipo I de  $\alpha = 0.05$ , es decir, un nivel de confianza del 95%. En el ejemplo consideramos un diseño factorial de  $2^2$  donde se evalúan dos factores A y B a dos niveles 1 y 2. En el gráfico se representan dos valores, el valor experimental medido y el valor calculado que tiene en cuenta todas las influencias de los factores.



Mediante el empleo de los gráficos de barras es posible evaluar de manera sencilla la influencia de los distintos factores en el proceso. En este ejemplo se observa una influencia del factor A, siendo menores los valores de NA2 que NA1, sin embargo no se aprecian diferencias al variar el factor B.



**Figura 21. Representación esquemática de los valores obtenidos mediante el análisis de varianza.**

Se estudiaron el potencial zeta, el pH y el tamaño de partícula de la suspensión molida y la superficie específica y el tamaño de poro del polvo después de la liofilización. Todos estos parámetros se analizaron empleando un análisis de varianza (ANOVA) asumiendo una fiabilidad de los resultados del 95%.

Una vez seleccionada la alúmina molida a emplear en la síntesis de mullita, se caracterizaron coloidequímicamente las partículas de alúmina molidas y las suspensiones de sílice coloidal mediante medidas de potencial zeta. En base a los resultados obtenidos se diseñaron dos rutas de síntesis diferentes basadas en la modificación de la carga superficial de las partículas:

- 
- **Heterocoagulación.** Se adicionó la suspensión de sílice coloidal a la suspensión molida de alúmina que tiene pH ácido. Debido al pH empleado se utilizó como suministrador de sílice la suspensión de sílice coloidal estable a pH 3 LEVASIL 200E/20.
  - **Dispersión.** En este caso la mezcla de las suspensiones se llevó a cabo a pH básico. La suspensión de alúmina se preparó adicionando ácido poliacrílico (PAA) al 4% en peso respecto de la cantidad de alúmina antes de la etapa de molienda. En estas condiciones la suspensión de sílice coloidal seleccionada fue la de pH básico, LEVASIL 200A/40.

En ambos casos se calcularon los potenciales de interacción de las suspensiones con la alúmina y la sílice. Las suspensiones preparadas según ambas rutas se liofilizaron durante 30 horas. La microestructura de los polvos liofilizados se observó empleando microscopía electrónica de barrido y su composición se determinó mediante análisis químico con ICP-AES. La temperatura de formación de la mullita se determinó empleando ATD-TG y realizando DRX de los polvos sintetizados y tratados a 1300°, 1400° y 1500° C durante 1 hora.

Los polvos sintetizados se trataron a 1500°C/1h para promover la síntesis de la mullita, obteniéndose los polvos MHc y MDs, correspondientes a la ruta de heterocoagulación y dispersión, respectivamente. Los polvos sintetizados se caracterizaron mediante MEB, superficie específica, tamaño de partícula y densidad.

## 1.2. ALÚMINA - MULLITA

En esta tesis se han preparado materiales de alúmina – mullita a través de cuatro rutas dependiendo de la procedencia de la mullita.

- Ruta comercial (AMc1 y AMc2), a partir de los polvos de mullita comercial (Mc1 y Mc2) suministrados por Baikowski (Francia).
- Ruta sintética de combustión (AMCb).
- Ruta sintética de heterocoagulación (AMHc).
- Ruta de sinterización reactiva (AMSr). La síntesis de la mullita se produce mediante sinterización reactiva empleando una suspensión de sílice coloidal y polvo de alúmina por lo tanto, en este caso sólo se obtiene la fase mullita tras la sinterización.

Se realizó la caracterización de los polvos de mullita, tanto comerciales como sintetizados, y de la alúmina comercial empleada,  $\alpha$ -alúmina Condea HPA05 (EEUU) en todos los casos mediante DRX,  $\rho$ ,  $S_e$ ,  $d_{v50}$  y microscopía de barrido.

Además, se realizó un estudio detallado de la coloidequímica de las partículas de mullita, alúmina y sílice. Se determinó la evolución del potencial zeta en función del pH y de la concentración de polielectrolito comercial (sal amónica de polímero acrílico, del tipo D3005, de la casa Rohm & Haas, EEUU, con un peso molecular medio en torno a 2.400 D), suministrado en forma de disolución acuosa con un contenido de materia activa de 35% p, y en función de la cual se han determinado las condiciones óptimas para la preparación de las suspensiones concentradas de alúmina – mullita (AMc1, AMc2, AMCb y AMHc) y de alúmina – sílice (AMSr). La estabilidad teórica de dichas suspensiones se evaluó teóricamente mediante el cálculo de los potenciales de interacción tanto de las partículas de cada material por separado como de las suspensiones bimodales.

Una vez optimizadas las condiciones de preparación (tabla 8) se prepararon suspensiones acuosas de alúmina – mullita (90/10 % vol.) y alúmina – sílice (96.4/3.6 % vol.) al 50 % vol. de contenido en sólidos. Las suspensiones concentradas se molieron durante 6 horas en un molino de bolas para romper aglomerados y favorecer el mezclado y, por tanto, la homogeneidad de la suspensión. El pH final de las suspensiones estaba comprendido entre 6 y 7 y no cambiaba significativamente con el tiempo.

**Tabla 8. Condiciones de defloculación de las suspensiones de alúmina-mullita.**

Suspensión	PAA (%p.)
AMc1	1,2
AMc2	1,2
AMCb	0,8
AMHc	1,2
AMSr	1,2

La caracterización reológica de las suspensiones concentradas se realizó mediante la determinación del comportamiento al flujo empleando modos de medida de velocidad controlada y esfuerzo controlado.

En el caso particular de las suspensiones de alúmina – sílice debido a la alta velocidad de envejecimiento observada en suspensiones que contienen sílice coloidal<sup>[136]</sup> se realizó un estudio detallado del comportamiento frente a la sedimentación. Para ello se prepararon suspensiones de alúmina – sílice (96.4/3.6 % vol. para obtener materiales de alúmina – mullita 90/10 % vol.) al 40 y 50 % vol. de sólidos, AMSr 40 y AMSr respectivamente, y se compararon con una suspensión de alúmina al 50 % vol. (A1.2), todas ellas defloculadas adicionando 1.2 % p. de dispersante. Se realizaron medidas reológicas (CR y CS) de las suspensiones recién preparadas y después de 24 y 48 horas. Las suspensiones se mantuvieron en constante agitación en un agitador orbital de baja velocidad. Se realizó

## Procedimiento experimental\_\_\_\_\_

un estudio de la desestabilización física de dichas suspensiones con el tiempo mediante el empleo de la técnica de luz pulsada cercana al infrarrojo (TURBISCAN).

El conformado de las suspensiones optimizadas se llevó a cabo por filtración en moldes de escayola. Los compactos se secaron durante 48 horas a temperatura ambiente y se midió su densidad. Se realizaron estudios de sinterización dinámica con el objetivo de determinar los ciclos de sinterización óptimos para cada uno de los compactos.

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se detallan las técnicas experimentales empleadas y las condiciones de las mismas.

### 2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

#### 2.1.1. Superficie específica ( $S_e$ )

La superficie específica de los materiales en polvo se ha medido con un equipo Monosorb Surface Area de la firma Quantachrome Corporation (EEUU), modelo MS-13. Su funcionamiento se basa en la determinación de la cantidad adsorbida/desorbida de nitrógeno en la superficie del sólido en cuestión, mediante la variación de la conductividad térmica durante el proceso adsorción/desorción. De esta forma es posible conocer la cantidad de nitrógeno adsorbida y desorbida y calcular la superficie específica aplicando la siguiente ecuación:

$$S_e = \frac{V_m \times S_0}{P}$$

**Ec.16**

donde  $S_0$  es la superficie ocupada por 1 ml de adsorbato, P el peso de la muestra y  $V_m$  el volumen de la monocapa de nitrógeno adsorbido, que se calcula aplicando el modelo de isoterma desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T)<sup>[137]</sup>.

#### 2.1.2. Densidad ( $\rho$ )

La densidad de los polvos cerámicos se ha medido mediante el empleo de la picnometría de gas (He/aire) en un picnómetro Monosorb Multipycnometer de la compañía Quantachrome Corporation (EEUU).

La picnometría de gas determina el volumen de polvo mediante la diferencia de presión ejercida por una cantidad de Helio en una célula de referencia ( $P_1$ ) de volumen conocido ( $V_R$ ) y la presión ejercida por el mismo gas en una célula de la muestra problema ( $P_2$ ) de volumen ( $V_C$ ) que contienen el polvo que se desea determinar. El cálculo del volumen se obtiene aplicando la ley de los gases ideales:

$$V_p = (V_C - V_R) \times \left( \frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

**Ec. 17**

Conocido el volumen del polvo  $V_p$  con la masa del polvo introducido en el equipo se puede calcular la densidad.

### 2.1.3. Difracción de Rayos X

La identificación de las fases cristalinas de los materiales se ha llevado a cabo mediante difracción de Rayos X (DRX), ya que cada fase cristalina presenta un difractograma caracterizado por la posición e intensidad de los picos.

El equipo utilizado en esta tesis fue un difractómetro Siemens modelo D5000 (Alemania) con un generador Kristalloflex 710. El programa informático Diffract/AT controla el programa y la adquisición de datos. Se empleó radiación  $K\alpha(\text{Cu})$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ).

Las condiciones del equipo fueron un voltaje de 40 KV y una intensidad de 30 mA. Las muestras se prepararon en portamuestras de vidrio y las condiciones de barrido fueron; un intervalo de barrido  $2\theta$  de  $10-60^\circ$ , un tamaño de paso de  $0,05^\circ$  y un tiempo de medida de 1,5 s. Las medidas se realizaron en registro continuo con rotación de 15 rpm.

Para la asignación de los picos se emplearon las fichas ASTM: 15-0776, 82-0512, 10-0173, 04-0877 y 47-1771 que corresponden a mullita, cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), corindón ( $\alpha$ -alúmina),  $\gamma$ -alúmina y  $\theta$ -alúmina, respectivamente.

#### 2.1.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

La técnica de análisis térmico diferencial (ATD) registra la temperatura de la muestra y de un material de referencia,  $\alpha$ -alúmina, durante un ciclo de calentamiento y enfriamiento constante. La diferencia entre la temperatura de la muestra y la de referencia es debida a fenómenos de adquisición de energía, procesos endotérmicos, o de desprendimiento de energía, proceso exotérmico. Por otro lado, la termogravimetría (TG) detecta variaciones de peso de la muestra que se producen durante el tratamiento térmico.

Las curvas de ATD-TG se obtuvieron simultáneamente empleando un termoanalizador Netzsch (Alemania) modelo STA 409. Se empleó alúmina calcinada como material de referencia. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $1500^\circ\text{C}$ .

#### 2.1.5. Tamaño de partícula

El tamaño medio ( $d_{v50}$ ) y la distribución del tamaño de partícula de los polvos se obtuvieron empleando dos equipos, dependiendo del tamaño de los polvos analizados:

- Analizador de pulso láser de Malvern, modelo Mastersizer S (Reino Unido) basado en la teoría de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS) para muestras comprendidas entre  $0,20 - 880 \mu\text{m}$ . La fuente de luz es un láser de He-Ne con una longitud de onda  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ . El haz láser interactúa con las partículas de sólido en suspensión dispersándose a determinados ángulos dependiendo del tamaño de las partículas.



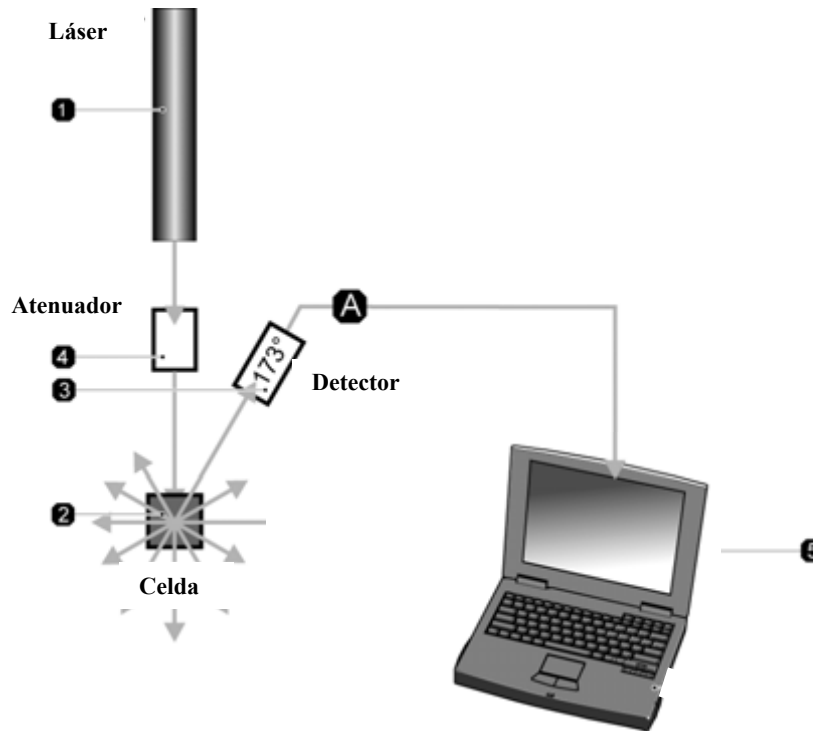
El tratamiento de los datos se puede llevar a cabo empleando la teoría de Fraunhofer según la cual las características de la dispersión de la luz no dependen de las propiedades ópticas de la muestra. Dicha teoría se aplica a polvos formados por varios compuestos y a muestras de tamaño micrométrico, ya que introduce serios errores de medida en partículas pequeñas. Para partículas submicrónicas es necesario emplear la teoría de Mie, la cual describe la dispersión de la luz para esferas ópticamente homogéneas, siendo necesaria la introducción del índice de refracción de los materiales, incluyendo la fase sólida dispersa y el medio de dispersión.

Las muestras fueron dispersadas en agua adicionando como defloculante Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz, Alemania) y fueron sometidas, durante 15 minutos, a un baño de ultrasonidos para homogeneizar la mezcla.

– Analizador de pulso láser de Malvern, Zetasizer Nano ZS (Reino Unido) basado en la dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS) (figura 22). Se emplea para tamaños de partícula nanométrica entre 0,6 nm y 6  $\mu\text{m}$ . La fuente de luz es un láser de 633 nm. La dispersión dinámica de la luz, también llamada espectroscopia de correlación de fotones (PCS), mide el movimiento browniano de las partículas y lo relaciona con el tamaño de las partículas (figura 23).

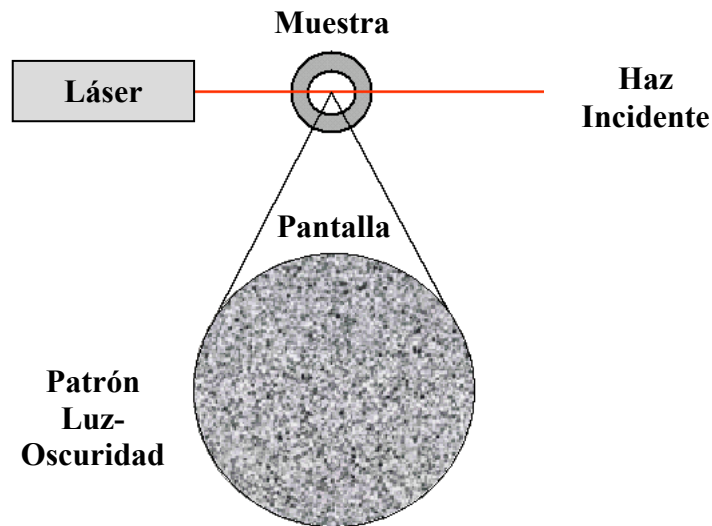


**Figura 22. Fotografía del equipo Zetasizer Nano ZS**



**Figura 23. Representación esquemática del equipo Nano sizer ZS.**

Cuando un grupo de partículas es iluminado por un láser, las partículas dispersan la luz en todas las direcciones, formándose un gran número de ondas de dispersión. Las diferentes ondas interactúan entre sí constructivamente, es decir, sumándose, o destructivamente, cancelándose entre ellas. Por ello, se obtiene un patrón luz-oscuridad formado por áreas iluminadas y áreas negras donde no se registra luz (figura 24).



**Figura 24. Representación esquemática del patrón de luz-oscuridad.**

A su vez, las partículas suspendidas en un medio no son estáticas, sino que están en continuo movimiento browniano. El movimiento browniano depende del tamaño de las partículas; las partículas pequeñas se mueven rápidamente mientras que las partículas grandes se mueven lentamente, por lo que se recogen fluctuaciones de la intensidad de los patrones luz-oscuridad. La relación entre el tamaño de partícula y la velocidad en el movimiento browniano se define en la ecuación de Stokes- Einstein (ec. 18). El equipo Nano ZS mide la velocidad de la intensidad de las fluctuaciones para calcular el tamaño de las partículas.

$$d(H) = \frac{\kappa T}{3\pi\eta D}$$

**Ec. 18**

donde  $d(H)$  es el radio hidrodinámico,  $D$  el coeficiente de difusión translacional,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $\eta$  la viscosidad.

La preparación de las muestras en este caso es mucho más delicada y depende de cada muestra, ya que es necesario conseguir una perfecta dispersión de las partículas dado que la medida se realiza en estado estacionario.

#### 2.1.6. Diámetro de BET y factor de aglomeración

Se han calculado los diámetros de BET empleando la siguiente ecuación<sup>[138,139]</sup>:

$$d_{BET} = \frac{6}{S_e \rho}$$

**Ec. 19**

donde  $S_e$  es la superficie específica calculada por el método BET y  $\rho$  la densidad del polvo.

A partir del diámetro de BET y el diámetro medido experimentalmente  $d_{v50}$  se calcularon los factores de aglomeración de los polvos según la ecuación:

$$F_a = \frac{d_{v50}}{d_{BET}}$$

**Ec. 20**

#### 2.1.7. Análisis químico. ICP-AES

Para la realización de los análisis químicos se ha empleado la técnica de la espectrometría de emisión atómica mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Se ha utilizado un espectrómetro Thermo Jarrell Ash Iris Advantage con matriz de diodos provisto de un monocromador de red plasma (Echelle) con dispersión cruzada.

La disolución de los polvos a analizar se realizó adicionando la muestra a un crisol con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  donde se funden los componentes. Posteriormente, el fundido se solubiliza en HCl.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

### 2.2.1. Potencial zeta ( $\zeta$ )

La medición del potencial zeta se realizó con el equipo Malvern Zetasizer Nano ZS, que además de medir el tamaño de partícula también permite realizar medidas de potencial zeta. Las medidas de potencial zeta se realizan combinando las técnicas de electroforesis y la velocimetría láser Doppler, llamada electroforesis láser Doppler.

Esta técnica mide la rapidez con la que se mueven las partículas en un líquido cuando se aplica un campo eléctrico, bajo cuya acción las partículas suspendidas se desplazan hacia el electrodo de carga opuesta. Opuesto a este movimiento tiene lugar un movimiento viscoso, cuando se equilibran ambos movimientos la partícula se mueve a una velocidad constante, llamada movilidad electroforética. El potencial zeta se relaciona con la movilidad electroforética mediante la ecuación de Henry,

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(Ka)}{3 \eta}$$

**Ec. 21**

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica,  $\eta$  la viscosidad,  $\zeta$  el potencial zeta y  $f(Ka)$  la función de Henry que, empleando la aproximación de Smoluchowski tiene un valor de 1,5.

La velocimetría láser Doppler es una técnica desarrollada para el estudio de fluidos. La luz dispersada por la muestra a un ángulo de  $17^\circ$  se combina con un haz de referencia.

Esto provoca fluctuaciones en la intensidad de la señal y la velocidad de las fluctuaciones es proporcional a la velocidad de las partículas.

La preparación de las suspensiones se llevó a cabo mediante la dispersión de las partículas a una concentración de 0,01 mg/l en electrolito (KCl  $10^{-2}$  M) para mantener la fuerza iónica del medio. El pH de las suspensiones se modificó mediante la adición de KOH y HCl  $10^{-1}$  M. Las medidas se efectuaron tras un periodo de 24 horas de agitación constante en un mezclador orbital para que las partículas alcancen un equilibrio superficial en el que se haya formado completamente la doble capa.

#### 2.2.2. Potenciales de interacción. Programa Hamaker

El programa Hamaker desarrollado en el Laboratoire Technologie des poudres (EPFL, Suiza) permite calcular los potenciales de interacción entre partículas suspendidas en un medio, tanto para sistemas homogéneos con un solo tipo de partículas como heterogéneos, teniendo en cuenta las fuerzas electrostáticas, estéricas y las fuerzas de dispersión.

Es posible seleccionar el modelo de dispersión, electrostático o estérico, dependiendo de los requerimientos específicos de nuestro sistema de estudio.

- Modelos atractivos

El programa incluye el ajuste de acuerdo a tres modelos posibles: no-retardado, Gregory y Vincent. El modelo más simple es el **no-retardado**, donde el potencial de interacción atractivo de dispersión entre dos esferas de radio  $a$  y una separación entre superficies de  $d$  es el que se describe a continuación:

$$V_{atracción}(d) = -\frac{A_{H,eff}}{6} \left[ \frac{2a^2}{d^2 + 4ad} + \frac{2a^2}{(d+2a)^2} + \ln \left( 1 - \frac{4a^2}{(d+2a)^2} \right) \right]$$

**Ec. 22**

donde  $A_{h,eff}$  es la constante efectiva de Hamaker para el sistema de estudio.

El modelo de **Gregory** es una ecuación semiempírica donde está incluido el efecto de retardo de la energía de interacción de London-Van der Waals mediante la aplicación del método de Derjaguin.

Además de los parámetros del radio de las esferas  $a$ , la distancia entre las partículas  $d$  y la constante efectiva de Hamaker  $A_{h,eff}$ , también se incluyen la longitud de onda característica para el movimiento intermolecular ( $\lambda_0 = 100\text{nm}$ ) y la constante  $b = 5,32$ .

$$V_{atracción}(d) = -\frac{A_{H,eff} a}{12d} \left[ 1 - \frac{bd}{\lambda_0} \ln \left( 1 + \frac{\lambda_0}{bd} \right) \right]$$

**Ec. 23**

El modelo de **Vincent** tiene en cuenta el efecto de retardo en el rango corto, es decir, a distancias pequeñas entre las partículas.

$$V_{atracción}(d) = -\frac{A_{H,eff}}{6} \left\{ \begin{array}{l} 1,01 \left[ \frac{2a^2}{d^2 + 4ad} + \frac{2a^2}{(d+2a)^2} + \ln \left( 1 - \frac{4a^2}{(d+2a)^2} \right) \right] + \\ 1,12 \frac{2\pi}{\lambda_0} \frac{a^2}{d+2a} \left[ 1 - \frac{d^2 + 4ad + 2a^2}{4a^2} \ln \left( 1 - \frac{4a^2}{(d+2a)^2} \right) \right] \end{array} \right\}$$

**Ec. 24**

donde  $a$  es el radio de las esferas,  $d$  la distancia entre las partículas,  $A_{h,eff}$  la constante efectiva de Hamaker y  $\lambda_0 = 100\text{nm}$ , la longitud de onda característica.

La elección de un modelo u otro depende, principalmente, del tamaño de las partículas en suspensión. La tabla 9 representa los tamaños de partícula adecuados para la selección de cada modelo.

**Tabla 9. Rango de tamaño de partícula óptimo para los diferentes modelos**

Modelo	Rango
No retardado	10-100 nm
Gregory	>1000 nm
Vincent	< 10 nm

- Modelos de repulsión electrostática

Es posible calcular la repulsión electrostática a través de dos modelos, siendo el más común el basado en la ecuación de **Hogg-Healy-Fuerstenau (HHF)**:

$$V_{est}(d) = \pi\epsilon\epsilon_0 \frac{a}{2} \left[ 4\psi^2 \ln(1 + \exp(-\kappa d)) \right]$$

**Ec. 25**

donde  $a$  es el radio de la partícula,  $\psi_0$  el potencial superficial,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica,  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica relativa y  $\kappa$  se define como la inversa del espesor de Debye.

Cuando se considera la existencia de una relación lineal entre la carga superficial y el potencial superficial se utiliza el modelo de **Aproximación Lineal Estándar (LSA)** :



$$V_{est}(d) = 4\pi\epsilon\epsilon_0 a^2 \psi^2 \frac{\exp(-\kappa d)}{2a + d}$$

Ec. 26

donde los símbolos tienen el significado ya descrito anteriormente.

El potencial en función de la distancia a la superficie ( $\psi_r$ ) y el espesor de la capa de Stern  $d_s$  pueden calcularse a partir del potencial zeta ( $\zeta$ ) medido experimentalmente, empleando la siguiente ecuación:

$$\psi(r) = \frac{2kT}{ze} \ln \left[ \frac{1 + \frac{\exp\left(\frac{ze\zeta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\zeta}{2kT}\right) + 1} \exp(-\kappa(r - d_s))}{1 - \frac{\exp\left(\frac{ze\zeta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\zeta}{2kT}\right) + 1} \exp(-\kappa(r - d_s))} \right]$$

Ec. 27

- Modelo estérico

El modelo empleado para calcular el potencial estérico es el desarrollado por Bergström y col. que se detalla a continuación:

$$V_{est}(d) = \begin{cases} (d - 2a) \Leftarrow \delta_{ads} & : \infty \\ \delta_{ads} < (d - 2a) < 2\delta_{ads} & : \frac{\pi akT}{V^3} \Phi^2 \left( \frac{1}{2} - \chi \right) (2\delta_{ads} + 2a - d)^2 \\ 2\delta_{ads} \Leftarrow (d - 2a) & : 0 \end{cases}$$

Ec. 28

donde  $\delta_{\text{ads}}$  el espesor de la capa de polímero adsorbido,  $\chi$  el parámetro de interacción adsorbente-disolvente,  $V$  es el volumen molecular del disolvente y  $\Phi$  la fracción en volumen de polímero adsorbido en la capa.

### 2.2.3. Reómetro

Para la medida de las propiedades reológicas de las suspensiones concentradas se utilizó un reómetro RS50 de la firma Thermo Haake (Alemania) y los datos fueron registrados con el programa Reowin Job y se analizaron con Rheowin data. El sistema de medición es de tipo Searle, donde el recipiente que contiene la suspensión es fijo y la herramienta interior, en este caso doble cono, es la que se mueve con la velocidad de cizalla o el esfuerzo de cizalla aplicados según se trabaje en modo de velocidad controlada (CR) o en modo de esfuerzo controlado (CS).

Se realizaron medidas de las suspensiones en modo CR y CS. El ciclo usado en el modo de velocidad controlada (CR) está compuesto de tres rampas; un primer aumento de velocidad de cizalla de 0 a  $1000 \text{ s}^{-1}$  en 300 s, seguido de una etapa a velocidad de cizalla constante a  $1000 \text{ s}^{-1}$  durante 120 s, y por último una reducción de velocidad desde  $1000 \text{ s}^{-1}$  a  $0 \text{ s}^{-1}$  en 300 s. El ensayo se realizó a temperatura constante  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . En el modo de esfuerzo controlado (CS) se aplica un ciclo de esfuerzo y se recogen los valores de deformación y, en su caso, de velocidad de cizalla, por lo cual el ciclo de medida consta de dos rampas, una de subida de 0 a 5 Pa en 120 s y de bajada de 5 a 0 Pa, también en 120s.

### 2.2.4. Sedimentación

Para estudiar la estabilidad frente a la sedimentación se empleó un equipo TURBISCAN MA 2000 de la compañía Formulacion (Francia) (figura 25). Consiste en una cabeza de detección que se desplaza a lo largo de una celda cilíndrica que contiene la suspensión a

estudiar (figura 26). La fuente de luz es un diodo electroluminiscente cuya radiación se sitúa en el infrarrojo cercano ( $\lambda_{\text{aire}} = 850 \text{ nm}$ ). Dos sensores ópticos situados a  $180^\circ$  y  $45^\circ$  respecto de la luz incidente recogen la luz transmitida y la luz dispersada, respectivamente. La adquisición de datos a lo largo de la celda tiene lugar cada  $40 \mu\text{m}$ .



Figura 25. Fotografía del equipo TURBISCAN MA 2000

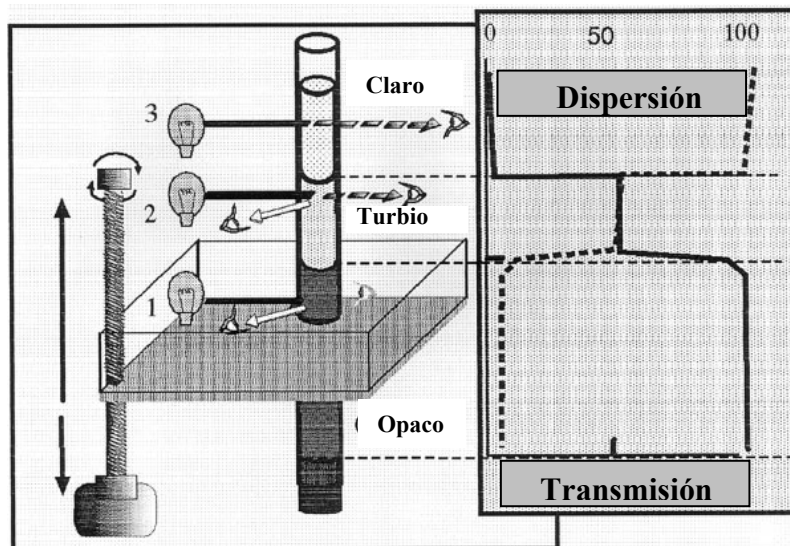


Figura 26. Representación esquemática del funcionamiento del TURBISCAN.

Se registran dos tipos de curvas en función de la luz transmitida y de la luz dispersada. La muestra se barre con el haz de luz repetidas veces; el intervalo entre barridos y el número de los mismos se pueden fijar dependiendo de las necesidades de cada muestra. El análisis de la evolución de la luz transmitida y dispersada permite determinar fenómenos tanto de migración (sedimentación y formación de nata, “creaming”) como de agregación (floculación y coalescencia).

Se han realizado barridos en suspensiones concentradas cada hora durante 2 días. Las muestras medidas fueron suspensiones concentradas.

### 2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS

#### 2.3.1. Densidad en verde

Se realizaron medidas de densidad en verde empleando el método de inmersión en mercurio. Se utiliza mercurio porque no moja la pieza debido a su alta energía superficial. Esta técnica se basa en el principio de Arquímedes y mide el empuje que sufre la muestra al sumergirla en mercurio. Para el cálculo de la densidad se utilizó la siguiente ecuación:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_1 \rho_{Hg}}{m_1 + m_2}$$

Ec. 29

donde  $m_1$  es el peso de la muestra seca,  $m_2$  el peso de la muestra sumergida y  $\rho_{Hg}$  es la densidad del mercurio a la temperatura de medida.

#### 2.3.2. Dilatometría

Los ensayos dilatométricos registran las variaciones dimensionales que sufre el material compacto durante un tratamiento térmico. Las curvas de contracción permiten conocer el

comportamiento de la muestra durante la sinterización, siendo posible registrar fenómenos que conllevan un cambio volumétrico, como por ejemplo, la reacción de sílice y alúmina para formar mullita.

Se empleó un Dilatómetro Setsys 16/18 de Setaram (Francia) cuyo soporte y palpador son de alúmina. Se realizaron medidas a velocidad de calentamiento constante de 5° C/min hasta 1550°C. Las muestras preparadas tienen forma prismática y caras planoparalelas.

En base a los resultados obtenidos en las curvas dilatométricas se determinaron los ciclos de sinterización de los materiales en verde. Se realizó el mismo tratamiento térmico para todos los compactos (AMc1, AMc2, AMCb, AMHc y AMSr), consistente en un calentamiento hasta 1550° C a una velocidad de 5°C/min, estancia a temperatura constante (1550°C) durante 2 horas, y posterior enfriamiento a 5°C/min hasta 1200°C, donde se disminuye la velocidad a 2°C/min para evitar la generación de grietas. Para el compacto de alúmina – sílice también se realizó un tratamiento térmico idéntico al anterior pero con otra etapa a temperatura constante a 1350°C para comparar los resultados con ambos tratamientos térmicos, ya que en este caso se tiene que formar la mullita durante la sinterización. Se midió la densidad de los materiales sinterizados y se observó su microestructura mediante microscopía electrónica de barrido.

### 2.3.3. Densidad sinterizada

Al igual que en el caso de la densidad en verde la densidad del compacto sinterizado se determina por el método de Arquímedes pero en este caso realizando la inmersión en agua.

#### 2.3.4. Caracterización microestructural

Para el estudio de la microestructura de los materiales sinterizados se ha utilizado un microscopio electrónica de barrido de emisión de campo Hitachi S-4700 Scanning Electron Microscope (MEB).

Se ha realizado la caracterización por microscopía tanto de polvos sintetizados como de materiales sinterizados. En cualquier caso es necesario recubrir la muestra en primer lugar por C grafito para que la muestra sea conductora y posteriormente con oro. En el caso de los compactos sinterizados es necesario pulir la superficie de la muestra antes de ser recubierta.

#### 2.3.5. Propiedades mecánicas.

Para el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales frágiles una de las técnicas más versátiles es la aplicación de penetradores que producen una huella controlada en el material y provocan la aparición de grietas superficiales controladas. Es una técnica ampliamente extendida debido a la pequeña cantidad de muestra necesaria. Existen penetradores con geometrías de la punta esférica y piramidal.

En esta tesis se ha empleado un indentador piramidal Vickers aplicando una carga de 100N, para determinar la dureza y la tenacidad de fractura aparente del material<sup>[140,141]</sup>. Al aplicar la carga se crea un campo de tensiones elásticas que aumenta hasta alcanzar un valor a partir del cual se produce una deformación irreversible debido al flujo plástico, y durante la descarga se produce la formación de grietas, los tipos más conocidos son las Palmqvist y las semicirculares. El tipo de grietas formado depende de las propiedades del material. (figura 27) En algunos materiales también se forman grietas laterales paralelas a la superficie cuando la carga es alta o hay presencia de defectos en la zona frontera de la deformación plástica/elástica.

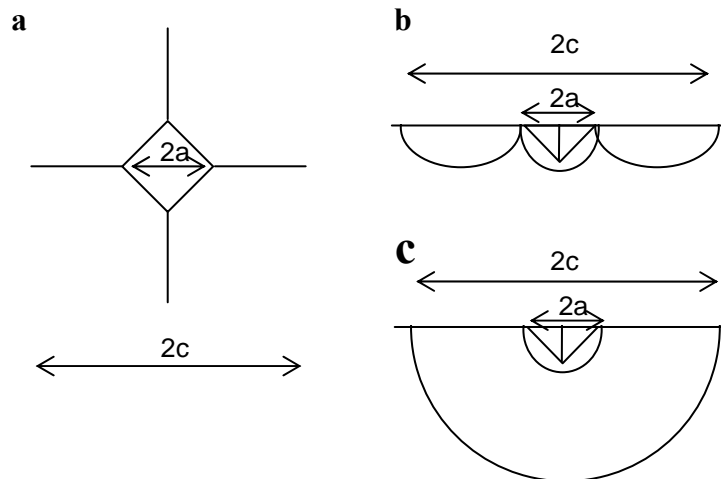


Figura 27. Sistema de grietas creado por una punta Vickers. (a) Vista de la superficie, (b) sección de las grietas Palmqvist y (c) sección de las grietas semicirculares.

La dureza Vickers (H) se puede calcular a partir de los parámetros de la indentación.

$$H = 0.464 \frac{P}{a^2}$$

Ec. 30

donde a es la semidiagonal y P la carga máxima aplicada.

La tenacidad de fractura aparente se puede describir con la ecuación <sup>[142,143]</sup>:

$$K_k = \delta \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$$

Ec. 31

donde c es el tamaño de la grieta, E el módulo de elasticidad, H la dureza del material y  $\delta$  corresponde a 0.016.

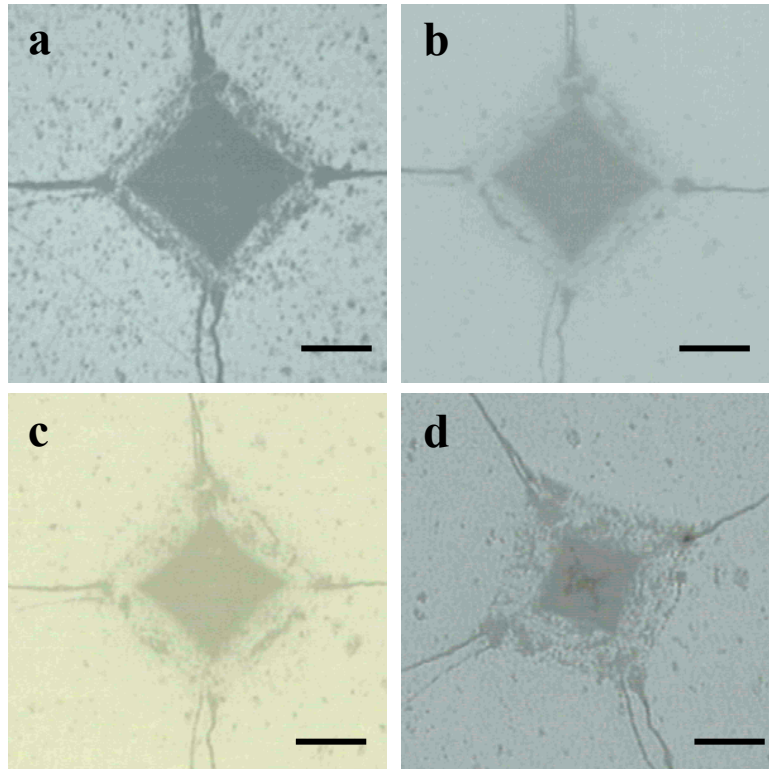
Los ensayos de indentación se llevaron a cabo empleando un microindentador electromecánico de Microtest (España) que tiene una punta de diamante Vickers con un ángulo de 136°.

Con el fin de determinar la morfología de las grietas de indentación en el interior de los materiales se indentaron los compactos AMCb, AMSr y AMSrm con un indentador Vickers aplicando una carga de 100 y 200N, posteriormente las muestras se fueron puliendo en distintas etapas:

- (1) 10 minutos con diamante de 3  $\mu\text{m}$ .
- (2-6) 30 minutos con diamante de 1  $\mu\text{m}$  (cinco veces)
- (7) 180 minutos con diamante de 1  $\mu\text{m}$ .
- (8) 120 minutos con diamante de 1  $\mu\text{m}$ .

La evolución de las indentaciones se observó mediante microscopia óptica. En la figura 28 se muestran las microfotografías de la muestra AMSrm en diferentes etapas de pulido. Las microestructuras de las muestras después del proceso de pulido se observaron empleando microscopia electrónica de barrido.





**Figura 28. Macrofotografías de AMSrm en distintas etapas del pulido; 1 (a), 4 (b), 6 (c) y 8 (d). En todos los casos la barra de medida corresponde a 50  $\mu\text{m}$ .**

A estos mismos materiales (AMCb, AMSr y AMSrm), que presentan una alta homogeneidad, se les realizaron indentaciones esféricas en el departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica (Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona) a diferentes cargas (700, 900, 1100 y 1300 N) y se evaluaron la profundidad y el diámetro de la huella formada empleando un interferómetro.

La indentación esférica se realizó en una máquina universal de ensayo INSTRON empleando una punta esférica de carburo de tungsteno de 2,5 mm de diámetro (figura 29). La topografía de las huellas esféricas de indentación se midió empleando un interferómetro tipo Michelson. En la figura 30 se muestra un ejemplo de los perfiles

obtenidos en la interferometría, a partir de los cuales se mide la profundidad y el diámetro de la huella de indentación.

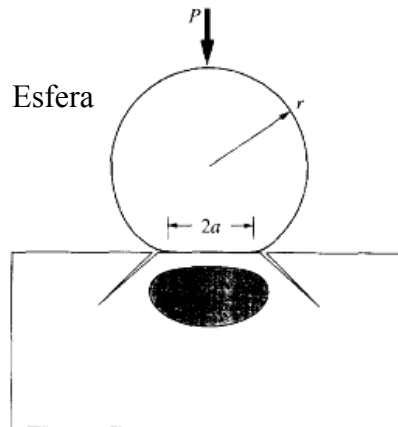


Figura 29. Representación esquemática de la indentación esférica.

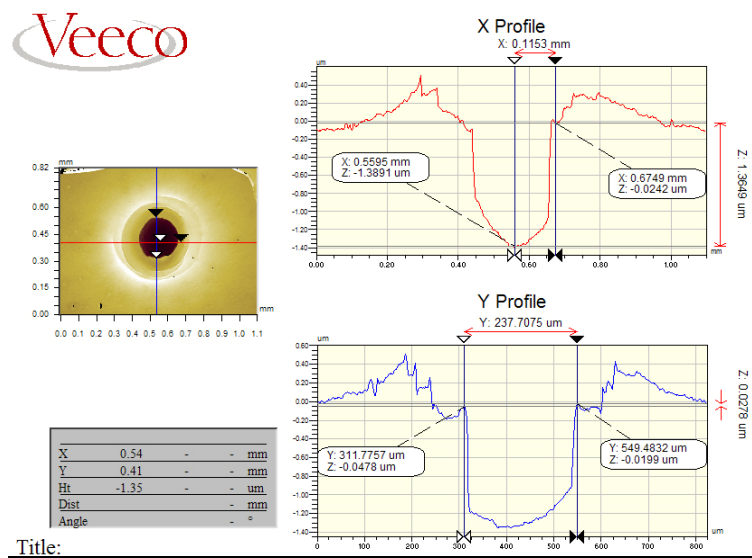


Figura 30. Ejemplo de medidas realizadas con el interferómetro



## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 1. SÍNTESIS DE MULLITA

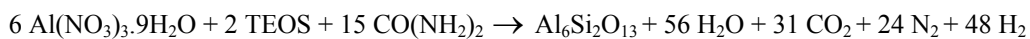
La obtención de los materiales compuestos estudiados en esta Tesis se ha llevado a cabo empleando diversos polvos de mullita comercial y polvos sintetizados. Se han explorado diferentes rutas para sintetizar la mullita; la síntesis por combustión y la síntesis por reacción de alúmina y sílice a partir de suspensiones.

### 1.1. SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN

La introducción de los cationes en la síntesis por combustión tradicionalmente se realiza mediante el empleo de sales solubles, principalmente nitratos. En el caso de la síntesis de mullita el reactivo de aluminio empleado es el nitrato; sin embargo, la elección de un precursor de Si viable es más complicada, siendo los alcóxidos los reactivos sustitutivos de las sales más empleados en casos similares como el del Ti<sup>[91]</sup>. Por lo tanto, como precursor de la sílice se ha estudiado el uso del TEOS, por una parte y una suspensión de sílice coloidal, por otra.

#### 1.1.1. TEOS como fuente de si

En primer lugar se estudió la viabilidad de un alcóxido como el TEOS como fuente de Si para la obtención de mullita. Se ha utilizado urea como combustible en la reacción, que se puede expresar según la siguiente ecuación:



ec. 32

En la tabla 10 se muestran los resultados de las reacciones de combustión realizadas con 0 y 50% en peso de exceso de urea, denominadas T1 y T2, respectivamente. En T1

(adición de urea en cantidad estequiométrica) se produce la formación de espuma pero no se produce la ignición, mientras que cuando se añade un exceso de urea (T2) además de formación de espuma tiene lugar la combustión. La superficie específica disminuye notablemente cuando se ha producido la reacción de combustión, aunque no hay variación en el tamaño de partícula registrado tras la trituration del polvo aglomerado obtenido.

**Tabla 10. Características de los polvos sintetizados por combustión utilizando TEOS como reactivo.**

Mezcla de reacción	T1	T2
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> / %exceso	0	50
Combustión	No	Sí
S <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	145	27
d <sub>v50</sub> (μm)	68	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (p/p)	99/1	99/1

Los difractogramas de rayos X de los polvos sintetizados (figura 31) muestran presencia de α y θ-alúmina en T.2 y un difractograma amorfo en al caso de T.1. En ninguna de las reacciones se observa la formación de mullita ni siquiera el pico ancho característico de la sílice amorfa, lo que indica la posible pérdida de sílice durante el proceso de combustión. La ausencia de silicio en los polvos sintetizados se confirma mediante el análisis químico (ICP-AES) (tabla 10).

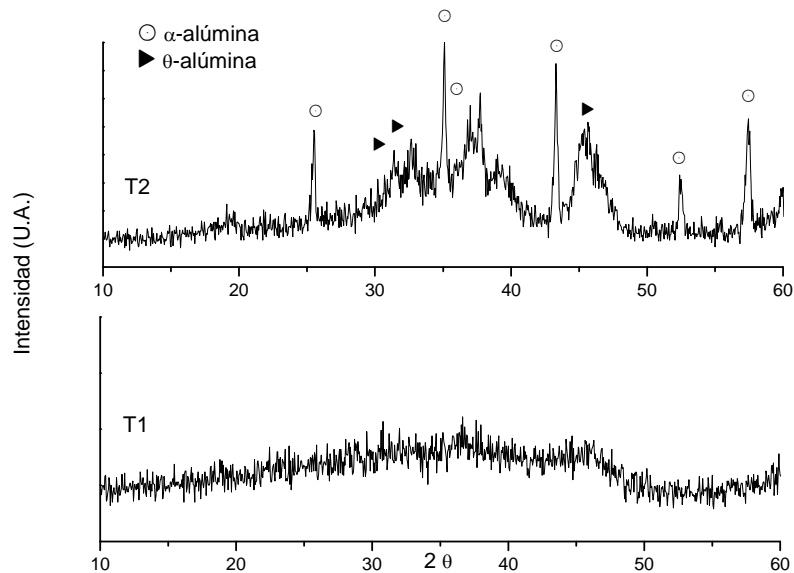


Figura 31. Difractograma de rayos X de los polvos obtenidos con TEOS y urea estequiométrica (T1) y con un 50% de exceso de urea (T2).

### 1.1.2 SÍLICE COLOIDAL COMO FUENTE DE Si

Debido a la pérdida de Si durante la combustión se sustituyó el TEOS por una suspensión de sílice coloidal para sintetizar la mullita.

#### Estudio termodinámico

A partir de los datos termodinámicos de entalpías de formación ( $\Delta H_f^0$ ) y de calores específicos ( $C_p$ ), que se recogen en la tabla 11<sup>[144]</sup>, se realizó un estudio termodinámico para predecir la entalpía de formación de las posibles reacciones involucradas durante la combustión (tabla 12).



La reacción directa del nitrato de aluminio y de la sílice no es posible debido a su alto carácter endotérmico (RS1), siendo necesario un aporte extra de energía que se consigue con la adición de urea, cuya reacción de combustión es exotérmica (R1). La reacción completa de combustión ( $RT1 = RS1 + m R1$ ) necesita como mínimo 20,6 moles de urea según los requerimientos termodinámicos ( $\Delta H_{RT1}^0 = 0$ ). Según los cálculos termodinámicos, la reacción necesita una mayor cantidad de moles de urea que los calculados por el criterio de la química de explosivos (15 moles) Utilizando las capacidades caloríficas de los elementos que vienen dadas en la tabla 11 se calculó la temperatura que alcanza la reacción cuando se añaden 20,6 moles de urea (cantidad estequiométrica termodinámica) aplicando la ecuación de Kirchhoff:

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$

ec. 33

donde  $\Delta H$  es el aumento de entalpía de reacción de cada elemento y  $\Delta C_p$  es la variación de calor específico a presión constante.

La temperatura calculada (21°C) no es suficiente para sintetizar la mullita, por lo que es necesario añadir excesos de urea que incrementen la temperatura que se alcanza durante la reacción de combustión.

**Tabla 11. Valores de entalpías de formación ( $\Delta H_f^0$ ) y calor específico ( $C_p$ ) de los compuestos involucrados en la reacción de combustión<sup>[144]</sup>.**

Compuesto <sup>a</sup>	$\Delta H_f^0$ (25°C)/Kcal mol <sup>-1</sup>	$C_p$ /cal mol <sup>-1</sup>
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (c)	-897,6	-
SiO <sub>2</sub> (c)	-217,9	10,6
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (c)	-79,7	22,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	-400,9	2,9 + 0,0773T <sup>b</sup>
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (c)	-87,5	33,3
H <sub>2</sub> O (g)	-57,8	7,2 + 0,0036T <sup>b</sup>
CO <sub>2</sub> (g)	-94,0	10,3 + 0,00274T <sup>b</sup>
N <sub>2</sub> (g)	0	6,5 + 0,001T <sup>b</sup>
O <sub>2</sub> (g)	0	5,9 + 0,00367T <sup>b,c</sup>
NH <sub>3</sub> (g)	-10,9	8,4
Mullita (c)	-26,8	-
HNO <sub>3</sub> (l)	-41,7	26,3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	-44,9	21,3
NH <sub>4</sub> Cl (c)	-75,2	20,1
Cl <sub>2</sub> (g)	0	-

<sup>a</sup>(c)=cristalino, (g)=gas, <sup>b</sup>T=temperatura absoluta, <sup>c</sup>Calculadas.

**Tabla 12. Posibles reacciones químicas involucradas en el proceso de combustión<sup>[144]</sup>.**

	Descripción de la reacción	$\Delta H_f^\circ (25^\circ\text{C})/$ Kcal mol <sup>-1</sup>
R1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{c}) + 1.5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g})$	-129,9
R2	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} (\text{c}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{c}) + 18 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 3 \text{N}_2 (\text{g}) + 7.5 \text{O}_2 (\text{g})$	354,41
R3	$3 \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{c}) + 2 \text{SiO}_2 (\text{c}) \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} (\text{c})$	1611,7
RS1	$6 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} (\text{c}) + 2 \text{SiO}_2 (\text{c}) \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} (\text{c}) + 54 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 9 \text{N}_2 (\text{g}) + 22,5 \text{O}_2 (\text{g})$	2673,22
RT1	$6 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} (\text{c}) + 2 \text{SiO}_2 (\text{c}) + m \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{c}) + (1,5m-22,5) \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} (\text{c}) + (54 + 2m) \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + (9+m) \text{N}_2 (\text{g}) + m \text{CO}_2 (\text{g})$	2673,22-129,9m
R4	$\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{c}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + 0,5 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 0,5 \text{N}_2 (\text{g}) + 1,25 \text{O}_2 (\text{g})$	47,6
RQ1	$6 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} (\text{c}) + 2 \text{SiO}_2 (\text{c}) + m \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{c}) + n \text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{c}) + (1,5m-22,5-1,25n) \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} (\text{c}) + (54+2m+0,5n) \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + n \text{NH}_3 (\text{g}) + m \text{CO}_2 (\text{g}) + (9+m+0,5n) \text{N}_2 (\text{g})$	2673,22 -129,9m + 47,6n
R5	$2 \text{HNO}_3 (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) + 2,5 \text{O}_2 (\text{g})$	25,6
RQ2	$6 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} (\text{c}) + 2 \text{SiO}_2 (\text{c}) + m \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{c}) + 2p \text{HNO}_3 (\text{l}) + (1,5m-22,5-2,50p) \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} (\text{c}) + (54+2m+p) \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + m \text{CO}_2 (\text{g}) + (9+m+p) \text{N}_2 (\text{g})$	2673,22-129,9m + 25,6p
R6	$\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + 0,5 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 0,5 \text{Cl}_2 (\text{g})$	64,22
RQ3	$6 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} (\text{c}) + 2 \text{SiO}_2 (\text{c}) + m \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{c}) + q \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) + (1,5m-22,5) \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} (\text{c}) + (54+2m) \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + m \text{CO}_2 (\text{g}) + (9+m) \text{N}_2 (\text{g}) + 0,5q \text{H}_2 (\text{g}) + 0,5q \text{Cl}_2 (\text{g}) + q \text{NH}_3 (\text{g})$	2673,22-129,9m + 64,22q
R7	$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 0,5 \text{O}_2 (\text{g})$	12,9
RQ3	$6 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} (\text{c}) + 2 \text{SiO}_2 (\text{c}) + m \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{c}) + r \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) + (1,5m-22,5-2,50p) \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} (\text{c}) + (54+2m+p) \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + m \text{CO}_2 (\text{g}) + (9+m+p) \text{N}_2 (\text{g})$	2673,22-129,9m + 12,9r

<sup>a</sup>(c)=cristalino, (g)=gas, <sup>b</sup>T=temperatura absoluta, <sup>c</sup>Calculadas.

### Optimización del combustible

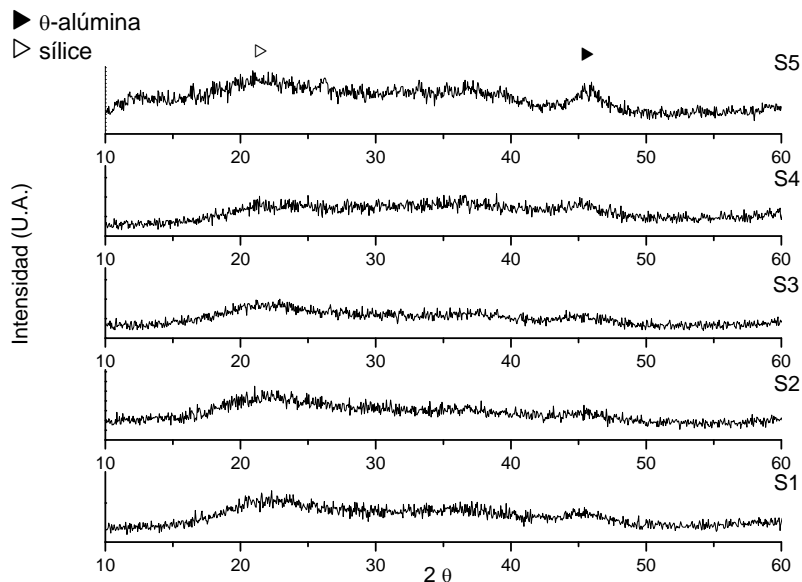
En un primer grupo de experimentos se añadieron excesos de urea de 0 a 200 % en peso sobre la cantidad estequiométrica (S1 – S5). Los excesos de urea añadidos se refieren en todos los casos a la cantidad de urea estequiométrica calculada por el criterio de la química de explosivos, como se ha detallado en la parte experimental. En todas las mezclas de reacción se produce la formación de espuma pero sólo se produce ignición con un 200% en exceso de urea (S5).

En la tabla 13 se presentan la superficie específica y el tamaño medio de partícula de los polvos obtenidos, así como la temperatura teórica alcanzada en cada una de las mezclas de reacción. Se observa una relación entre la temperatura alcanzada durante la reacción y el tamaño de partícula obtenido, debido a que los fenómenos de presinterización aumentan al aumentar la temperatura. La superficie específica, al igual que en el caso del TEOS, desciende drásticamente cuando ha tenido lugar la reacción de combustión.

**Tabla 13. Características de los polvos sintetizados por combustión utilizando sílice coloidal como reactivo.**

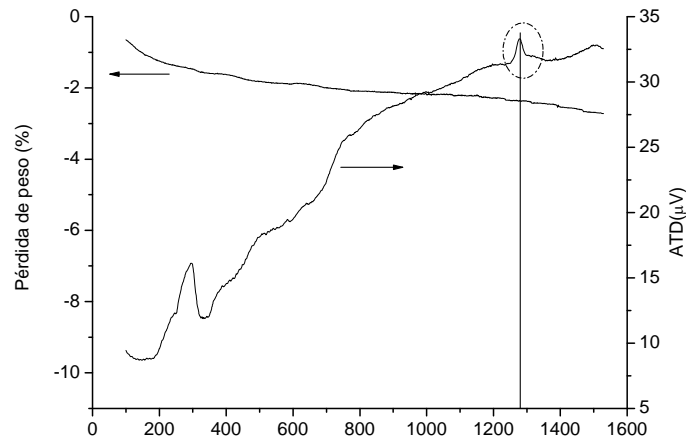
<b>Mezcla de reacción</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>
<b>CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/ % exceso</b>	0	25	50	100	200
<b>Combustión</b>	No	No	No	No	Sí
<b>Superficie específica, S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	118	215	220	245	91
<b>Tamaño medio, d<sub>v,50</sub> (µm)</b>	81	66	83	118	104
<b>T<sub>t</sub> (°C)</b>	-	-	210	730	1295

En la figura 32 se presentan los difractogramas de DRX de polvos obtenidos en las reacciones con distintas cantidades de urea (S1-S5). Se observa que no hay fases cristalinas presentes, únicamente se intuye, en torno a  $45^\circ$ , un pico que correspondería a  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y un pico ancho centrado a  $2\theta = 20^\circ$  característico de la sílice amorfa, cuya presencia se confirma por análisis químico mediante la técnica de ICP-AES, según la cual se obtiene una relación porcentual de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  de 70/30 (p/p) en todas las muestras, a diferencia de lo observado cuando se empleaba TEOS.



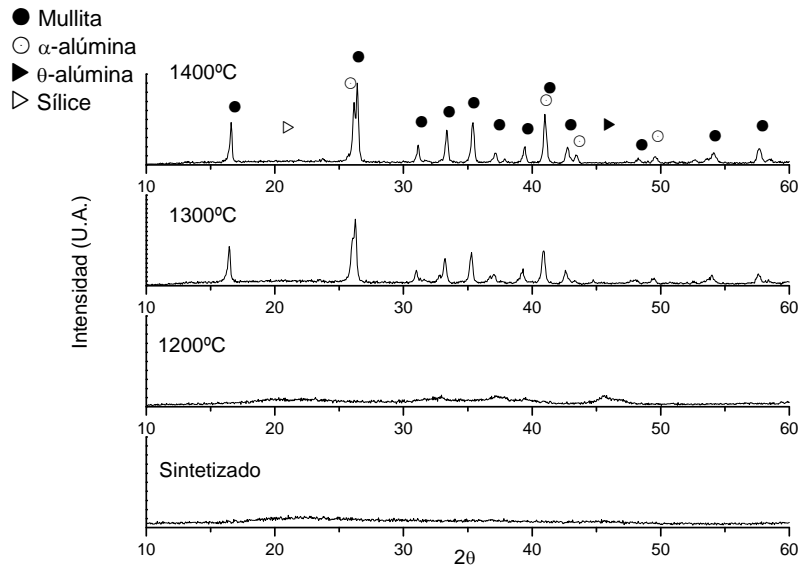
**Figura 32. Difractograma de rayos X de los polvos obtenidos con sílice coloidal y distintos excesos de urea.**

Para determinar la temperatura de formación de la mullita en los polvos obtenidos por combustión (S2) se realizó un ATD de los mismos (figura 33), observándose un pico exotérmico en torno a  $1250^\circ\text{C}$  correspondiente a la reacción en estado sólido entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  para formar mullita. Por tanto, es posible obtener mullita a partir de los polvos sintetizados mediante la reacción en estado sólido de los óxidos con un tratamiento térmico a una temperatura superior a  $1250^\circ\text{C}$ .



**Figura 33.** Curvas de ATD-TG del polvo obtenido por combustión a partir de las mezcla de reacción S2.

Los polvos obtenidos por combustión de la mezcla S2 (25% de exceso de mullita) se sometieron a distintos tratamientos térmicos a 1200, 1300 y 1400°C durante 1 hora con el fin de obtener mullita cristalina y estudiar el efecto de la temperatura en la evolución de la cristalinidad del polvo sintetizado. En los difractogramas (figura 34) se observa que después del tratamiento térmico a 1200°C aumenta levemente la cristalinidad del polvo, intuyéndose la presencia de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero es necesario aumentar la temperatura hasta 1300°C para detectar los picos correspondientes a fases cristalinas de mullita y donde la intensidad de los picos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> disminuye. A 1400°C la cristalinidad de la mullita aumenta notablemente.



**Figura 34. Difractogramas de rayos X del polvo sintetizado con la mezcla S2 y tras ser sometido a tratamientos térmicos a 1200, 1300 y 1400°C.**

Según estos datos la síntesis a partir de nitrato de aluminio y sílice coloidal en presencia de urea no da lugar a la formación directa de mullita. Para que ésta fase se desarrolle es necesario un tratamiento térmico posterior a través del cual la mullita se forma por reacción en estado sólido a alta temperatura y no como consecuencia directa de la combustión.

#### Efecto del aditivo de combustión.

A la vista de los resultados anteriormente expuestos, parece necesaria la incorporación de algún aditivo que favorezca la formación directa de mullita en la reacción de combustión. Como posibles aditivos de combustión se emplearon  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

El nitrato amónico es el aditivo utilizado de forma generalizada para favorecer la síntesis de compuestos por combustión, sin embargo su papel no ha sido claramente definido en

los trabajos previos. Principalmente se han dado dos razones para justificar su adición, aunque aún no han podido ser demostradas; 1) su influencia es debida a su poder oxidante, que sustituye la carencia oxidante de los reactivos metálicos, en este caso la sílice coloidal y 2) ejerce un papel de catalizador que favorece la reacción de los diferentes componentes y reduce la energía de activación de formación de los óxidos<sup>[90,96,106]</sup>. Con el objetivo de evaluar el papel del nitrato amónico se adicionaron HNO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>Cl para evaluar el efecto de los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, mientras que para determinar el efecto de un oxidante extra en la reacción se introdujo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De esta forma, se ha evaluado por separado el efecto de los iones utilizados tradicionalmente, así como la influencia del carácter oxidante del ayudante de combustión. El NH<sub>4</sub>Cl es un reductor mientras que el resto de los aditivos son oxidantes; el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y el HNO<sub>3</sub> tiene el mismo potencial de reducción (0,957 eV), y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un oxidante fuerte (1,776eV).

La adición de estos reactivos se realiza tanto en la mezcla de síntesis S5, en la que se produce la combustión, como en la mezcla S4, en la que no tiene lugar la ignición (tabla 13).

En la tabla 14 se resumen los resultados de las reacciones de combustión llevadas a cabo con los cuatro aditivos de combustión, empleados con excesos de urea de 100% y 200%. La entalpía de las reacciones involucradas al adicionar NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cuyas reacciones de descomposición son endotérmicas (R4, R5, R6 y R7), disminuye respecto a la de la reacción sin aditivo (RT1) (tabla 12) y, por tanto, la temperatura alcanzada en el proceso es menor (tabla 14).



**Tabla 14. Características de los polvos sintetizados por combustión utilizando sílice coloidal como reactivo y con distintos aditivos de combustión.**

Mezcla de reacción	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> / %exceso	100	100	100	100	200	200	200	200
Aditivo combustión (5 moles)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Combustión	Si	Si	No	Si	Si	Si	Si	Si
S <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	28	46	248	59	85	61	153	230
d <sub>v50</sub> (µm)	82	61	71	123	83	85	141	168
T <sub>t</sub> (°C)	581	638	548	1011	1176	1212	1166	1249

Exceptuando SC3 (100% exceso urea y NH<sub>4</sub>Cl), en todas las mezclas de reacción tiene lugar la combustión con llama, pero la formación de espuma es diferente dependiendo del aditivo añadido. En el caso del ácido nítrico la formación de espuma es baja, a diferencia de los demás aditivos, en los que se produce un mayor volumen de espuma. Sin embargo, en los ensayos realizados con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la formación de la espuma es previa a la ignición, existiendo muy poca espuma en el momento de la misma. Por el contrario, en las reacciones con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>Cl la espuma se mantiene hasta el momento de la ignición.

En la tabla 14 se resumen también algunas características de los polvos sintetizados en cada una de las reacciones de combustión.

En la figura 35.a se detallan los difractogramas de rayos X de las mezclas de reacción con 100% en exceso de urea y con los distintos aditivos. Al añadir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> se observan picos correspondientes a mullita, así como α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mullita sintetizada tiene una alta definición mientras que los picos correspondientes a α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y

$\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> están poco definidos. Con HNO<sub>3</sub> sólo se aprecian  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y al adicionar NH<sub>4</sub>Cl se obtiene un difractograma amorfo donde se intuye la presencia de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La escasa cristalinidad del polvo obtenido está en concordancia con el alto valor de superficie específica (tabla 14). Se observan un efecto de la cantidad de urea en la cristalinidad de los polvos sintetizados debido a la temperatura alcanzada en el proceso. Las altas temperaturas alcanzadas con 200% de urea provocan que las reacciones de combustión sean más vigorosas, rápidas y descontroladas, no produciéndose una buena combustión. Este efecto se ve reflejado en los valores de la superficie específica y en el aumento de fase amorfa en los difractogramas de DRX (figura 35.b), observándose una menor definición de los picos. Sin embargo, para el ácido nítrico este aumento de temperatura permite detectar la presencia de una fase de mullita de baja cristalinidad. De acuerdo con estos resultados las mejores condiciones para la síntesis de mullita por combustión se alcanzan con un exceso del 100% de urea y añadiendo NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como aditivo de combustión.

Para explicar el efecto de estos aditivos en la reacción de combustión hay que considerar dos factores; el poder oxidante de cada uno de ellos y la formación de espuma durante la combustión. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es muy oxidante, lo que provoca una alta cristalinidad de la mullita; el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, debido a los aniones NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, es también oxidante, aunque más débil que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No obstante, si sólo influyera el poder oxidante de los aditivos, el efecto del HNO<sub>3</sub> debería ser similar al del nitrato amónico y no sucede así. Esto es debido a que la formación de espuma también juega un papel importante en el proceso, permitiendo una mayor cercanía entre los diferentes reactivos y aumentando, por tanto, la efectividad de la reacción. Siendo crucial tanto el volumen de espuma formado como el momento de la reacción en que se forma, tanto el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> como el NH<sub>4</sub>Cl producen un gran volumen de espuma en los momentos previos a la reacción debido a los iones amonio. La ignición tiene lugar en presencia de la espuma, efecto que combinado con el carácter oxidante del NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, favorece la síntesis de la fase mullita. En el caso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hay una gran cantidad de gases desprendidos, y por tanto, formación de una gran

cantidad de espuma, pero la desaparición de la misma tiene lugar antes de la reacción de combustión lo que supone una cierta pérdida de eficacia, la cual se ve compensada por el gran poder oxidante del  $H_2O_2$ .

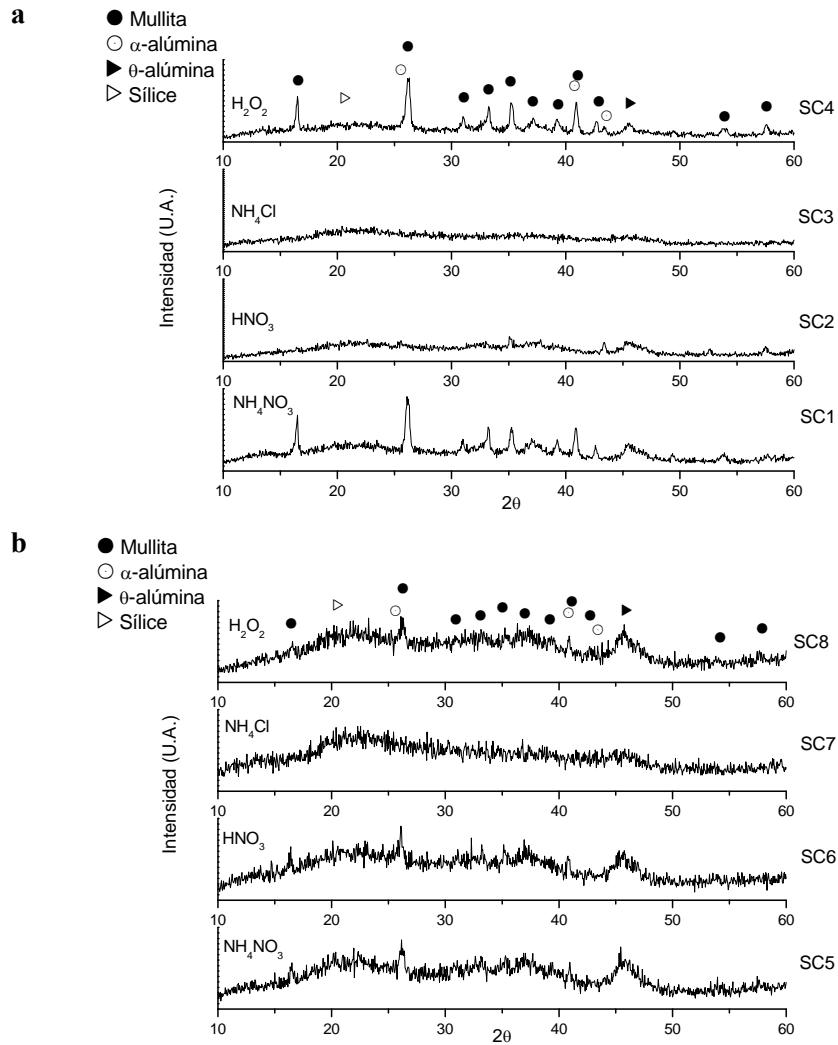
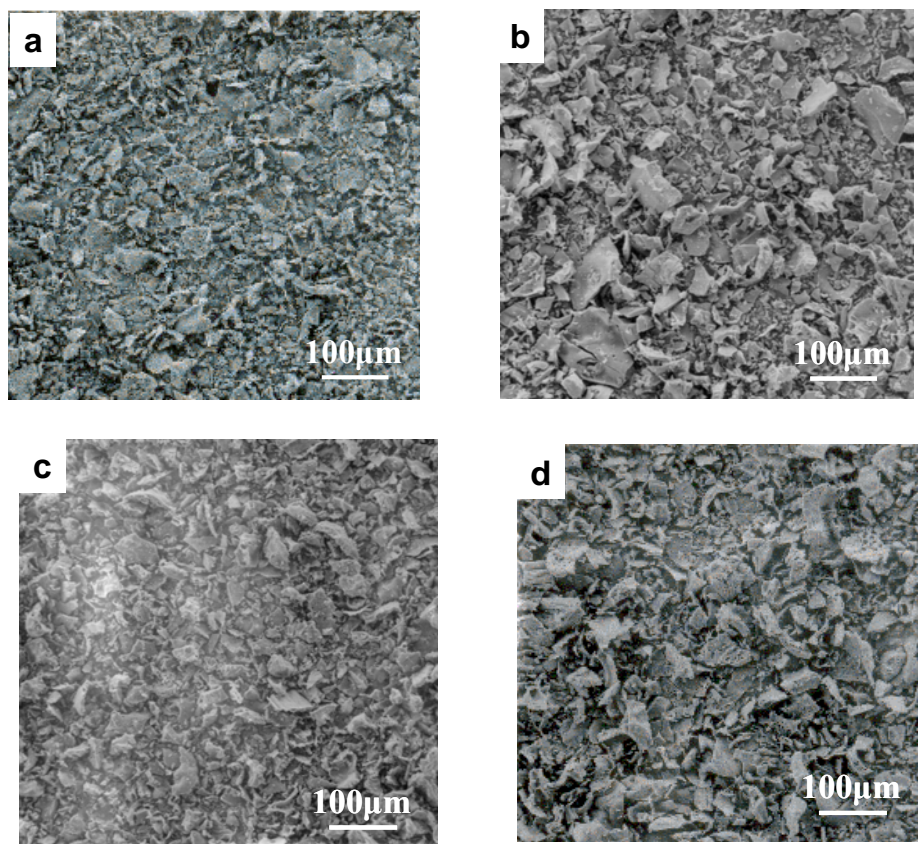


Figura 35. Difractogramas de rayos X de los polvos obtenidos con sílice coloidal y distintos aditivos de combustión con 100% (a) y con 200% (b) de exceso de urea.

En la figura 36 se muestran las microfotografías obtenidas por MEB de los polvos correspondientes a las reacciones SC1, SC2, SC3 y SC4, en las cuales se observa una estructura porosa típica de los polvos sintetizados por combustión. Se aprecia una diferencia de tamaño, acorde con los datos de tamaño de partícula obtenidos con el analizador láser (tabla 14) y las temperaturas teóricas alcanzadas durante la reacción.

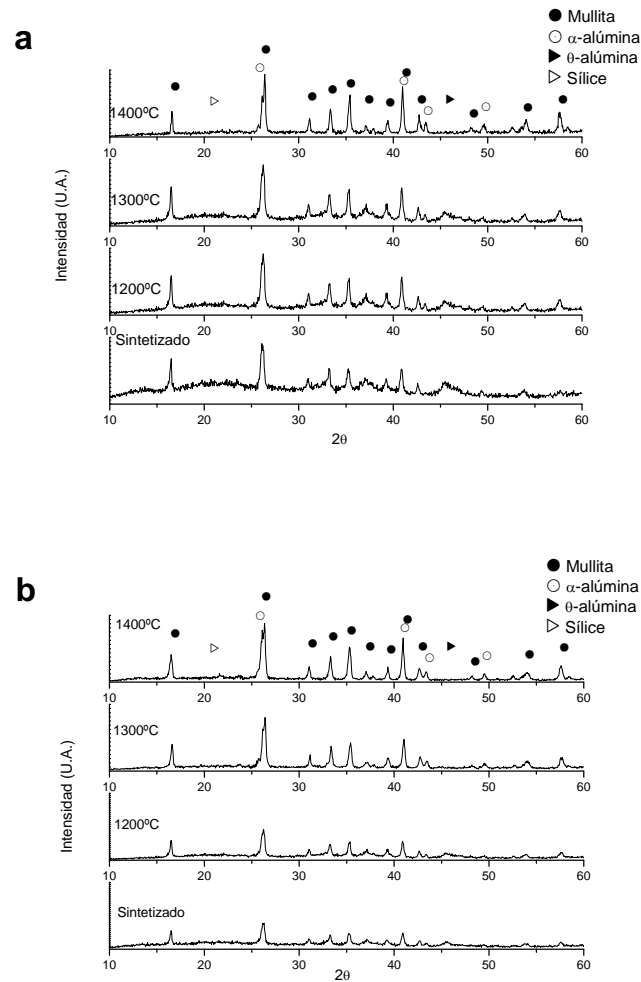


**Figura 36. Microfotografías de MEB de polvos sintetizados con 100% de urea y 5 moles de los aditivos:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (a),  $\text{HNO}_3$  (b),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (c) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (d).**

Posteriormente, se realizó un estudio térmico de los polvos obtenidos por combustión de las mezclas SC1 (100% de exceso y 5 moles de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) y SC4 (100% de exceso y 5 moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sometiéndolos a tratamientos térmicos de 1200°, 1300° y 1400°C durante 1 hora con el objetivo de determinar el efecto de la temperatura en la evolución de las fases cristalinas.

En la figura 37 se observa que los polvos obtenidos directamente en la combustión tienen mullita cristalina sin necesidad de tratamiento térmico posterior, así como  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  residual. Al someter a los polvos a un tratamiento térmico posterior, al igual que en el caso de S2, a 1300°C - 1400°C se observa mejor definición de los picos de mullita, desapareciendo la sílice coloidal y la  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  residuales a 1400°C, ya que reaccionan en estado sólido para formar mullita.

En definitiva, los resultados expuestos en este apartado demuestran que es posible obtener la fase mullita por la técnica de combustión en una solo etapa, si bien la cristalinidad aumenta con posteriores tratamientos térmicos. La obtención de mullita exige el uso de un aditivo que ayude a la reacción de combustión, habiéndose alcanzado excelentes resultados tanto con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (empleado en la síntesis de otros productos) como con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no descrito anteriormente en la bibliografía. El papel catalítico del aditivo en la combustión está asociado tanto a la formación de espuma reactiva como a su propio carácter oxidante.



**Figura 37.** Difractogramas de rayos X de los polvos obtenidos en los ensayos SC1 (a) y SC4 (b) recién sintetizados y tras ser sometidos a tratamientos térmicos a 1200°, 1300° y 1400°C.

Ensayos realizados con exceso de SiO<sub>2</sub>.

Dado que en las reacciones previas, en las que se mezclan los precursores en cantidades estequiométricas, se obtiene mullita con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> residual, se repitieron los ensayos SC1 y SC4 (100% de exceso de urea y 5 moles de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> o de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente) añadiendo un exceso de suspensión de sílice coloidal con el fin de sintetizar la mullita monofásica. Se añadieron excesos de 10, 15 y 20 % en peso sobre la cantidad estequiométrica de SiO<sub>2</sub>.

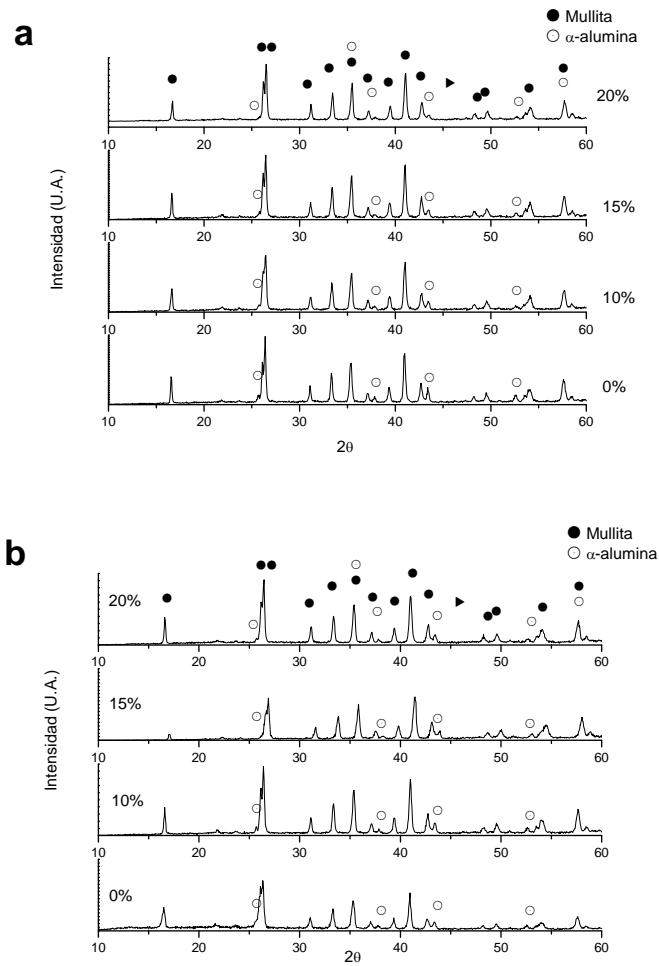
En la tabla 15 se muestran los resultados de los diferentes polvos sintetizados, observándose que en todos los casos ha tenido lugar la reacción de combustión. La adición de mayor cantidad de suspensión de sílice coloidal a la mezcla de reacción no varía ningún parámetro termodinámico, ya que sólo proporciona una cantidad extra de sílice que compensa la pérdida que ocurre durante el transcurso de la reacción. A la vista de los datos de tamaño de partícula y superficie específica obtenidos se confirma la poca reproducibilidad de las reacciones que tienen lugar empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como se ha comentado anteriormente, ya que en este caso la reacción es muy vigorosa y descontrolada, con formación de llama durante el proceso y sin formación de espuma, todo lo cual favorece la inhomogeneidad de la ignición y, por tanto, de los polvos sintetizados.

Tabla 15. Características de los polvos sintetizados con exceso de sílice.

Mezcla de reacción	SC1-10	SC1-15	SC1-20	SC4-10	SC4-15	SC4-20
sílice/ %exceso	10	15	20	10	15	20
Aditivo combustión (5 moles)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Combustión	Si	Si	Si	Si	Si	Si
S <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	14	10	12	40	37	76
d <sub>v50</sub> (μm)	100	89	93	180	172	112
T <sub>t</sub> (°C)	581	581	581	1011	1011	1011

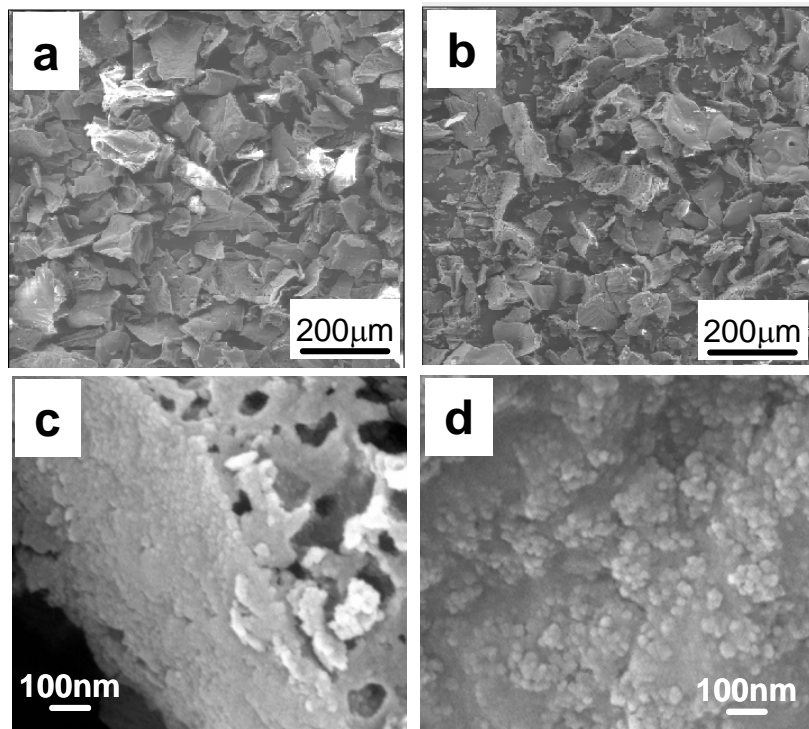
En la figura 38 se presentan los difractogramas de Rayos X de las muestras con y sin exceso de sílice tratadas a 1400°C durante 1 hora para que las fases cristalicen totalmente y los picos más definidos se diferencien con claridad del ruido de fondo. Se puede observar que la intensidad de los picos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuye al incrementar la cantidad de sílice añadida, siendo al 20% en exceso casi inapreciable. Por tanto, es posible sintetizar mullita monofásica por combustión añadiendo un exceso de sílice a la mezcla de reacción.





**Figura 38.** Difractogramas de rayos X de los polvos sintetizados después de un tratamiento térmico a 1400°C durante 1 hora de los ensayos SC1-20 (a) y SC4-20 (b) con excesos de sílice.

Los polvos sintetizados SC1-20 y SC4-20 muestran la morfología característica de los obtenidos por combustión, formada por aglomerados con alta relación de aspecto que presentan porosidad y están formados por nanopartículas (figura 39).

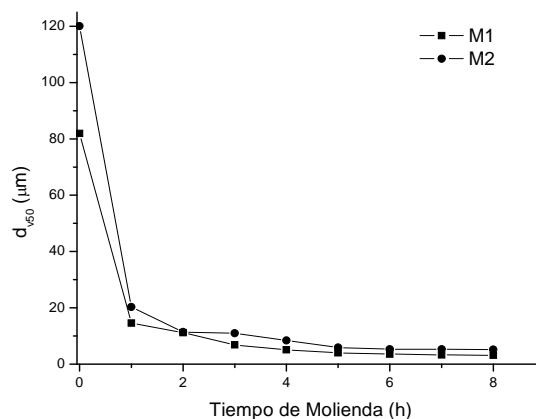


**Figura 39.** Microfotografías de MEB de polvos sintetizados SC1-20 (a y c) y SC4-20 (b y d).

### Estudio de molienda

Dado el elevado tamaño de partícula de los polvos sintetizados por combustión se realizó un estudio de molienda por atrición con el fin de adecuarlos para su posterior conformado y permitir un nivel aceptable de densificación durante la sinterización de los compactos. Se seleccionaron los polvos sintetizados con 20 % de sílice en exceso y empleando como coadyuvante el nitrato amónico y el agua oxigenada, llamados M1 y M2, respectivamente (denominadas anteriormente SC1-20 y SC4-20).

En la figura 40 se detalla la evolución del tamaño de partícula con el tiempo de molienda, observándose una gran efectividad durante la primera hora de molienda, en la que el tamaño medio se reduce de 90 hasta 15  $\mu\text{m}$  y 110 hasta 20  $\mu\text{m}$  para SC1-20 y SC4-20, respectivamente. Sin embargo son necesarios mayores tiempos, hasta 8 horas, para conseguir reducir el tamaño hasta 3,2 y 5,2  $\mu\text{m}$  para M1 y M2 (tabla 16). Mayores tiempos de molienda no mejoran los resultados obtenidos tras 8 horas, produciéndose la reaglomeración de las partículas debido a la formación de nuevas superficies y aumentando, por lo tanto, el tamaño de partícula.

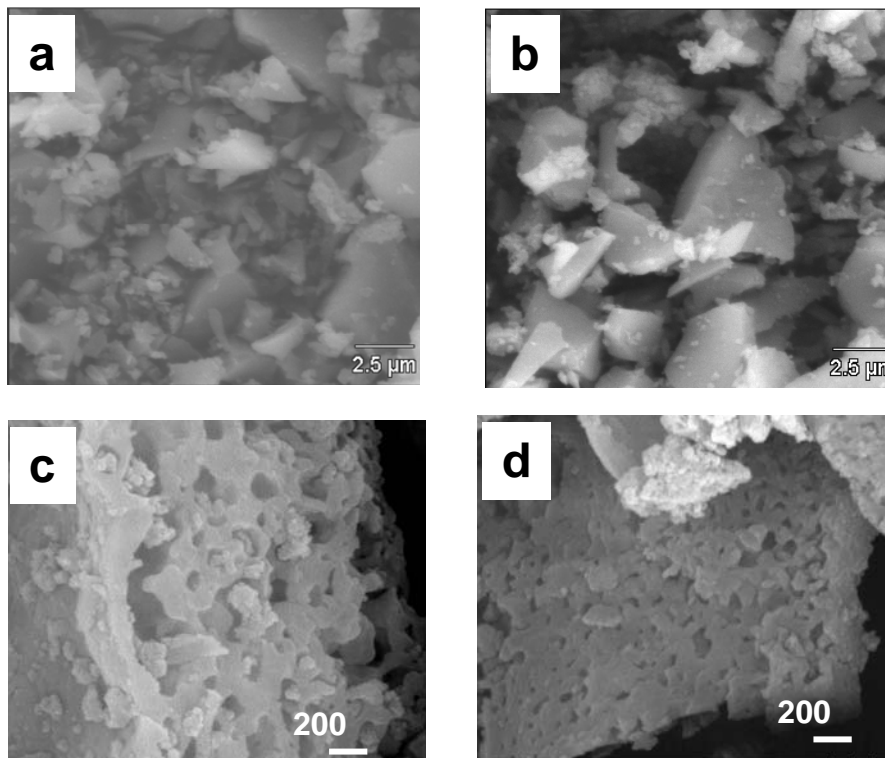


**Figura 40.** Tamaño de partícula de los polvos M1 y M2 a distintos tiempos de molienda.

**Tabla 16. Características de los polvos sin moler (M1 y M2) y molidos (M1m, M2m).**

Polvo	$d_{v50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$S_e$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
LC1-20	93,3	12
LC1-20m	3,2	11
LC4-20	112,2	76
LC4-20m	5,2	29

Las microfotografías obtenidas por MEB mostradas en la figura 41 revelan que los polvos molidos presentan una forma irregular manteniendo la relación de aspecto característica de la síntesis por combustión, así como la presencia de poros atrapados en la estructura.

**Figura 41. Microfotografías de MEB de polvos sintetizados molidos M1m (a y c) y M2m (b y d).**

Mediante la etapa de molienda se ha conseguido reducir notablemente el tamaño de partícula de los polvos sintetizados por combustión empleando nitrato amónico y agua oxigenada como coadyuvantes, manteniendo no obstante la morfología irregular típica de los polvos sintetizados por combustión. En el caso de la síntesis con  $H_2O_2$  el tamaño de partícula es mayor que en el caso de  $NH_4NO_3$  debido a las mayores temperaturas alcanzadas durante el proceso, y a que la reacción de combustión es menos reproducible debido a la forma en que transcurre la reacción. Por lo tanto, el nitrato amónico es el mejor aditivo de combustión de los ensayados, ya que permite la obtención de mullita en una sola etapa sin necesidad de un tratamiento térmico posterior y el tamaño de partícula es inferior al obtenido con agua oxigenada, dada la menor temperatura alcanzada durante la combustión. Además es posible la reducción del tamaño de los polvos sintetizados mediante una etapa de molienda por atrición.

## **1.2 SÍNTESIS POR REACCIÓN DE ALÚMINA Y SÍLICE A PARTIR DE SUSPENSIONES**

### **1.2.1 Caracterización de los polvos comerciales.**

Para estudiar la formación de mullita mediante la modificación de suspensiones se han empleado dos polvos comerciales de  $\gamma$ -alúmina con diferentes características (denominados C y B) y dos suspensiones comerciales de sílice coloidal, las cuales son estables a diferentes valores de pH. En la tabla 17 se muestran las características de los diferentes materiales de partida. Se observa que las suspensiones de sílice coloidal están totalmente dispersas y sin aglomeración, al contrario de lo que sucede con las alúminas comerciales, que en ambos casos presentan un alto factor de aglomeración. En ambos casos la superficie específica de la alúmina es muy alta, en torno a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que indica que los aglomerados están formados por nanopartículas, como revelan los diámetros calculados a partir de la superficie específica según el método BET<sup>[145]</sup>.

Tabla 17. Propiedades físicas de los polvos de partida.

Materia Prima	Material	Presentación	$d_{v50}$ (nm)	$S_e$ ( $m^2/g$ )	$d_{BET}$ (nm)	$F_{ag}$	Tamaño poro (nm)
L200A/40	SiO <sub>2</sub>	Suspensión	15	200	12	0	-
L200E/20	SiO <sub>2</sub>	Suspensión	15	200	12	0	-
B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Polvo	445	100	18	25	29
C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Polvo	430	108	16	26	24

En la figura 42 se muestran los difractogramas de DRX obtenidos para los polvos comerciales de alúmina utilizados. En ambos casos se aprecian los picos característicos de  $\gamma$ -alúmina.

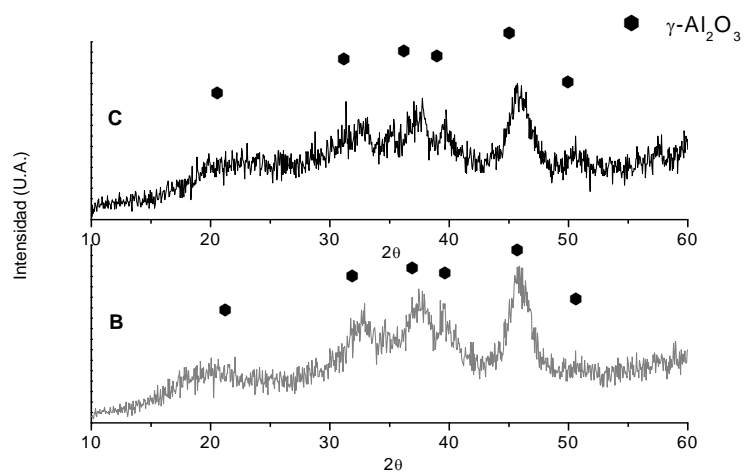


Figura 42. DRX de los polvos comerciales B y C.

### 1.2.2 Molienda de la alúmina mediante el diseño estadístico de experimentos.

Debido a la aglomeración presente en los polvos de alúmina comercial es necesaria una etapa previa de molienda para reducir el tamaño de partícula de los mismos. Para estudiar el proceso de molienda se ha llevado a cabo un diseño estadístico de experimentos ya descrito en el capítulo III en el cual se ha estudiado la influencia de los siguientes factores: tiempo de molienda, polvo de alúmina y naturaleza del dispersante (tabla 1).

Posteriormente, se han analizado las respuestas de los distintos ensayos experimentales analizando el tamaño medio de partícula, el potencial zeta ( $\zeta$ ) y el pH de las suspensiones molidas (tabla 18), así como la superficie específica ( $S_e$ ) y el tamaño de poro (DP) de los polvos liofilizados (tabla 19) empleando el programa estadístico basado en ANOVA.

**Tabla 18. Características de las suspensiones molidas y sin moler.**

Polvo	Condiciones molienda		$d_{v50}$ (nm)	$\zeta$ (mV)	pH <sub>i</sub> *	pH <sub>f</sub> *
	Tiempo (h)	Dispersante				
B	0	-	445	44		
	3	HNO <sub>3</sub>	100	42	1,80	5,05
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	73	40	1,79	4,75
	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	43	1,83	4,62
		HNO <sub>3</sub>	66	43	1,81	4,85
	C	0	-	430	41	-
3		HNO <sub>3</sub>	86	42	1,80	4,91
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	81	59	1,83	5,31
2		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	82	43	1,85	4,05
		HNO <sub>3</sub>	81	47	1,83	4,75

\* Se ha registrado el valor del pH de las suspensiones inicial (i) y final (f) después de la molienda.

**Tabla 19. Características de los polvos comerciales y molidos.**

Polvos	Condiciones Molienda		Se (m <sup>2</sup> /g)	DP (nm)	F <sub>ag</sub>
	Tiempo (h)	Dispersante			
B	0	-	100	29	25
	3	HNO <sub>3</sub>	76	14	4
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94	13	4
	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	106	14	5
		HNO <sub>3</sub>	107	14	4
	C	0	-	108	24
3		HNO <sub>3</sub>	102	14	5
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	108	14	5
2		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	102	15	5
		HNO <sub>3</sub>	105	15	5

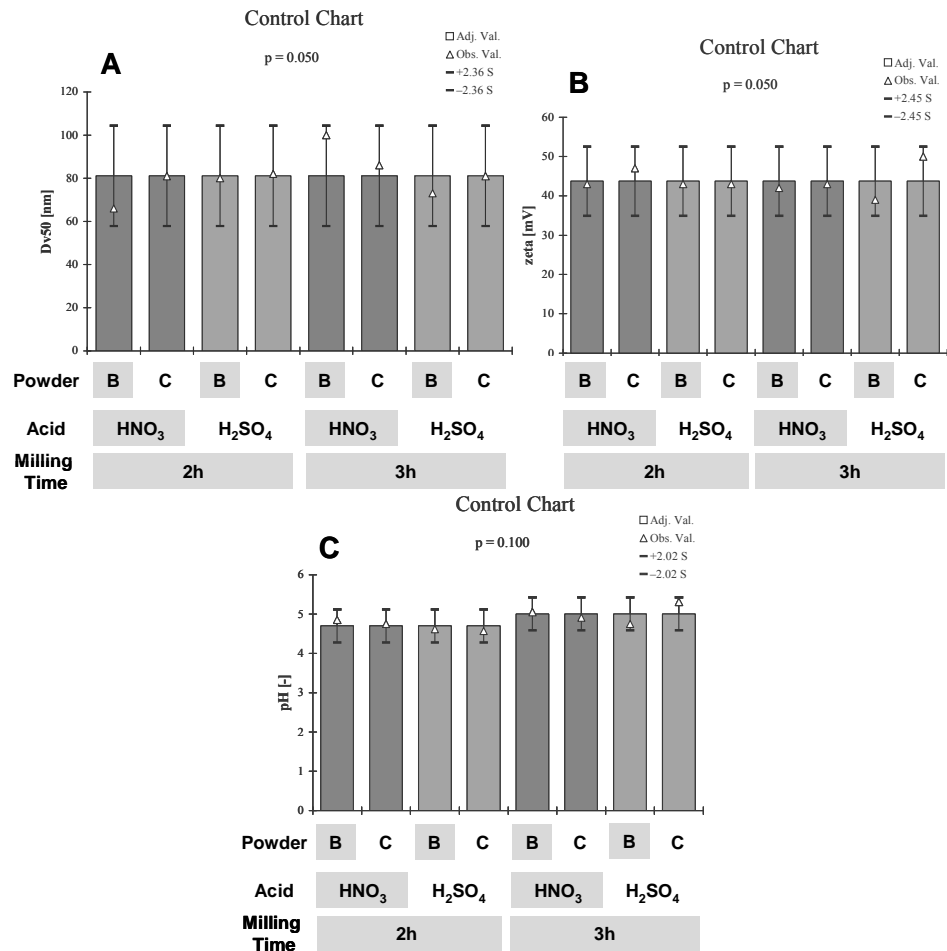
Una forma de evaluar de manera sencilla la influencia de los parámetros en las características de los polvos o suspensiones obtenidos es mediante los valores ajustados, que corresponden a las barras de los gráficos. Los valores ajustados se obtienen partiendo de los valores observados, es decir, el valor medido experimentalmente, representado por un triángulo, y sumando o restando las influencias de los distintos parámetros y sus posibles combinaciones. Así, de una manera sencilla, se pueden apreciar los efectos de los distintos parámetros. En todos los casos se han calculado los valores estadísticos considerando una fiabilidad del proceso del 95% es decir,  $\alpha = 0.05$  (error tipo I).

En la figura 43 se muestran los diagramas de barras estadísticos del  $d_{v50}$ , potencial zeta y pH de las suspensiones molidas. La etapa de molienda ha permitido reducir el tamaño de partícula notablemente, hasta aproximadamente 80 nm, reduciéndose también los factores de aglomeración hasta valores de 4-5. Sin embargo, en todos los ensayos experimentales se obtienen tamaños similares y no se aprecia una diferencia significativa de los distintos factores en el tamaño final obtenido.



Al igual que en el caso del tamaño de partícula, el potencial zeta de las diferentes suspensiones molidas es similar en todos los ensayos experimentales (figura 43.b). Durante el proceso de molienda el potencial zeta no ha variado, las partículas molidas de alúmina tienen una carga superficial positiva con valores análogos a los de los polvos comerciales.

El pH de las diferentes suspensiones se ajustó antes de la molienda a valores ácidos, pH 2, para prevenir la coagulación de la suspensión durante la misma. Después de la etapa de molienda el pH de las suspensiones ha evolucionado hacia valores más básicos, en torno a pH 4-5; aun así las suspensiones están alejadas del punto isoeléctrico de la alúmina (pH 9) y, por tanto, son estables. El análisis estadístico revela una ligerísima influencia del tiempo de molienda en los valores de pH obtenidos asumiendo una fiabilidad del proceso de 95%. Sin embargo, cuando se disminuye la fiabilidad a 90%, dicha influencia se hace más apreciable en los valores ajustados de los ensayos experimentales (Figura 43.c). Por lo tanto, el aumento del tiempo de molienda a 3 horas produce un incremento en el pH de las suspensiones molidas.

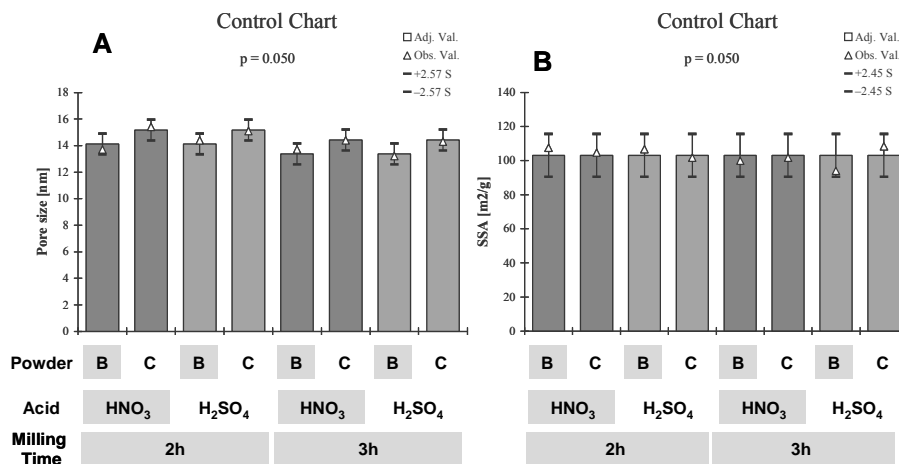


**Figura 43. Resultados estadísticos de la molienda por atrición (a)  $d_{v50}$ , (b) potencial zeta y (c) pH después de la molienda.**

Las suspensiones molidas de alúmina se liofilizaron para estudiar las características de los polvos molidos. Los valores de superficie específica y tamaño de poro se analizaron empleando el test ANOVA (figura 44). La molienda ha reducido a la mitad el tamaño de poro de la alúmina en todos los ensayos (tabla 19) y mediante el análisis estadístico se observa que existe una influencia de dos factores: polvo de alúmina empleado y tiempo de molienda. Cuando se utiliza alúmina B se obtiene un tamaño menor de poro en los

polvos molidos frente a los obtenidos con el polvo C. La influencia del tiempo de molienda es menos significativa aunque mayores tiempos de molienda disminuyen el tamaño de poro obtenido.

La superficie específica de los polvos de alúmina molidos por atrición, no varía frente a la de los polvos comerciales sin moler, no observándose diferencias significativas entre los distintos ensayos.



**Figura 44. Resultados estadísticos de la molienda por atrición (a) tamaño de poro y (b) superficie específica.**

En base a los resultados obtenidos por el análisis estadístico de los resultados se puede concluir que 2 horas de molienda son suficientes para obtener los polvos molidos de mullita. Los ensayos realizados con 3 horas de molienda no mejoran las características de los polvos o suspensiones molidas, sólo se ve afectado sutilmente el pH final de la suspensión que, después de 3 horas, aumenta ligeramente. Sin embargo, interesa obtener el pH más bajo posible, es decir, más alejado del punto isoeléctrico de la alúmina. La naturaleza del dispersante no afecta en ninguno de los casos al polvo o suspensión molida, por tanto la adición de ácido sulfúrico a la suspensión inicial de alúmina

comercial no modifica las características de los polvos de alúmina. El polvo comercial de alúmina empleado influye directamente en el tamaño de poro final siendo mayor en los ensayos realizados con la alúmina C. Dado que la alúmina molida se va a emplear para sintetizar mullita mediante la reacción con una suspensión de sílice coloidal se selecciona el polvo C, con tamaño de poro similar a las partículas de sílice, para obtener mayor homogeneidad en la síntesis.

En resumen, analizando los datos obtenidos con el diseño estadístico de experimentos se seleccionan los siguientes parámetros para la molienda por atrición: 2h de molienda, ácido nítrico y polvo C, es decir el ensayo 4ab.

En la figura 45 se observan las microfotografías obtenidas por MEB de la microestructura del polvo comercial de  $\gamma$ -alúmina antes y después del proceso de molienda 4ab. En ambos casos se observa que los aglomerados están formados por nanopartículas y que la reducción del tamaño de los polvos ha sido considerable, consiguiendo reducir el factor de aglomeración de los mismos de 26 a 5 (tabla 19).

### **1.2.3. Estudio de los potenciales de interacción entre partículas de la alúmina y mullita**

Como se ha visto en el apartado anterior, las partículas de  $\gamma$ -alúmina después de la molienda por atrición, empleando el tratamiento 4ab, están cargadas positivamente (tabla 18). En la figura 46 se muestra el potencial zeta tanto de la alúmina como de la suspensión de sílice coloidal (L200E/20) en función del pH. En el caso de la alúmina se alcanza el punto isoeléctrico a pH 9, acorde con los resultados registrados en la bibliografía. Sin embargo, las partículas de sílice están cargadas negativamente a cualquier pH, lo cual sugiere la presencia de moléculas adsorbidas en la superficie de la sílice necesarias para mantener las partículas dispersas en la suspensión coloidal comercial. La superficie de las partículas de sílice nanométrica, tanto humo de sílice como sílice coloidal, ha sido ampliamente estudiada, observándose que existe una estabilización estérica en las partículas que corresponde a una capa de polímero adsorbida de aproximadamente 1 nm de espesor .

Mediante la modificación de la carga superficial de las partículas es posible sintetizar mullita por dos rutas:

- Heterocoagulación. La mezcla de los reactivos de alúmina y sílice se produce a pH ácido, en el que las partículas de alúmina están cargadas positivamente mientras que las partículas de sílice tienen carga negativa, produciéndose la coagulación de las partículas nanométricas de sílice sobre las de mayor tamaño de alúmina (figura 47.a).
- Dispersión. En este caso la síntesis tiene lugar a pH básicos, mayores al punto isoeléctrico de la alúmina, donde tanto ésta como la sílice están cargadas negativamente, manteniéndose las partículas dispersas en el medio debido a la repulsión electrostática entre ellas (figura 47.b).

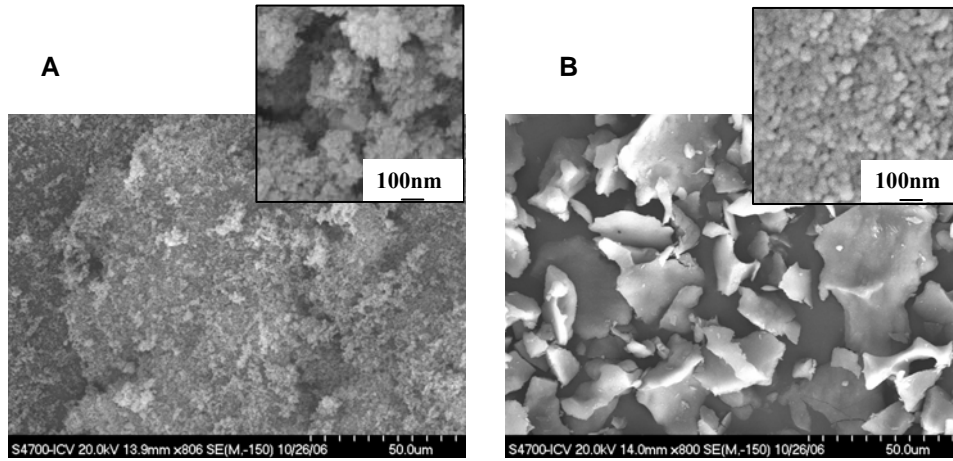


Figura 45. Microfotografías obtenidas por MEB de la alúmina C comercial (A) y del polvo molido (B).

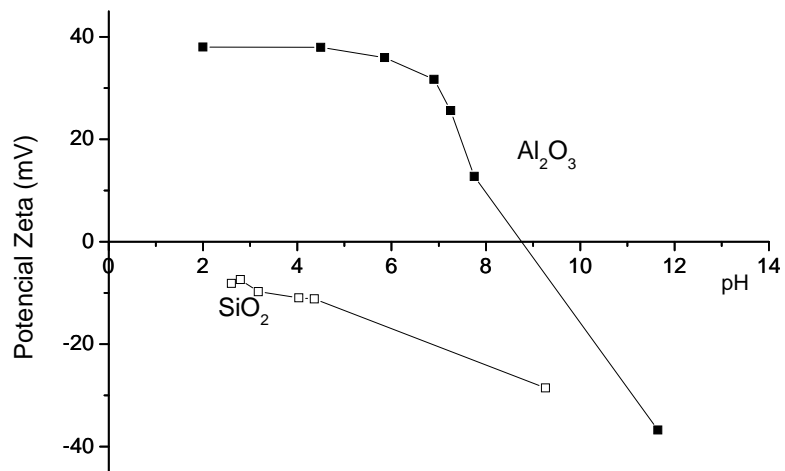
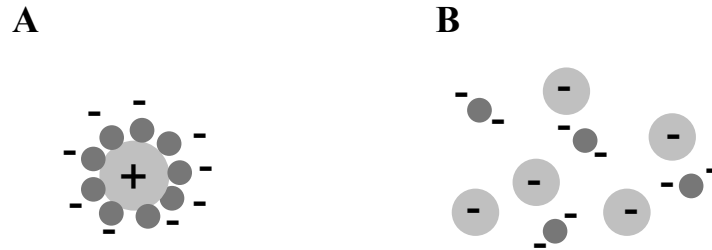


Figura 46. Potencial zeta en función del pH de la alúmina submicrónica y de la sílice coloidal empleadas.

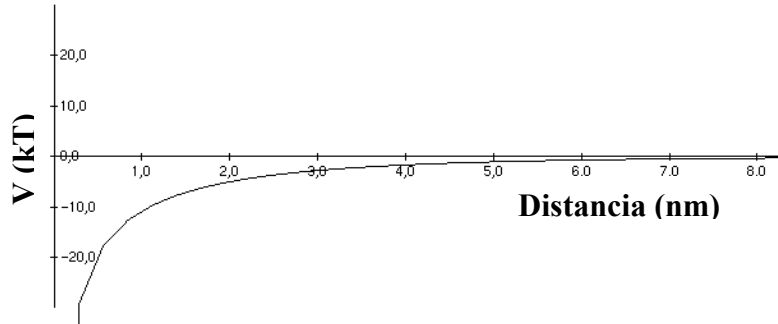


**Figura 47. Representación esquemática de las partículas en la síntesis por heterocoagulación (A) y por dispersión (B).**

### **1.2.3.1. Síntesis por Heterocoagulación**

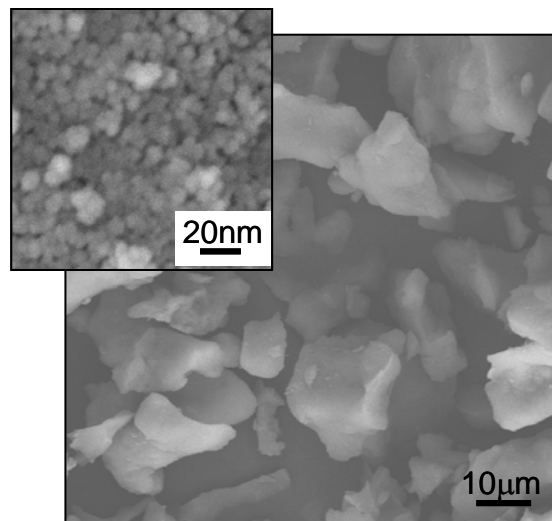
La síntesis por heterocoagulación tiene lugar a pH ácido, donde las partículas de alúmina y sílice tienen carga superficial opuesta (figura 46) y, por tanto, no es necesaria la modificación del pH de la suspensión molida (4,7). En este caso se emplea la suspensión de sílice coloidal L200E/20 en las proporciones estequiométricas para sintetizar mullita 3:2, que tiene un pH de 2-3 y es estable a valores ácidos.

En la figura 48 se muestra el potencial de interacción entre las partículas de sílice y alúmina con la distancia calculado con el programa Hamaker 2. Se observa que la curva de energía potencial total se aproxima a la curva correspondiente al potencial atractivo de Van der Waals y, por lo tanto, las partículas se atraen fuertemente a cualquier distancia, produciéndose la heterocoagulación.



**Figura 48.** Energía potencial en función de la distancia de separación entre las partículas.

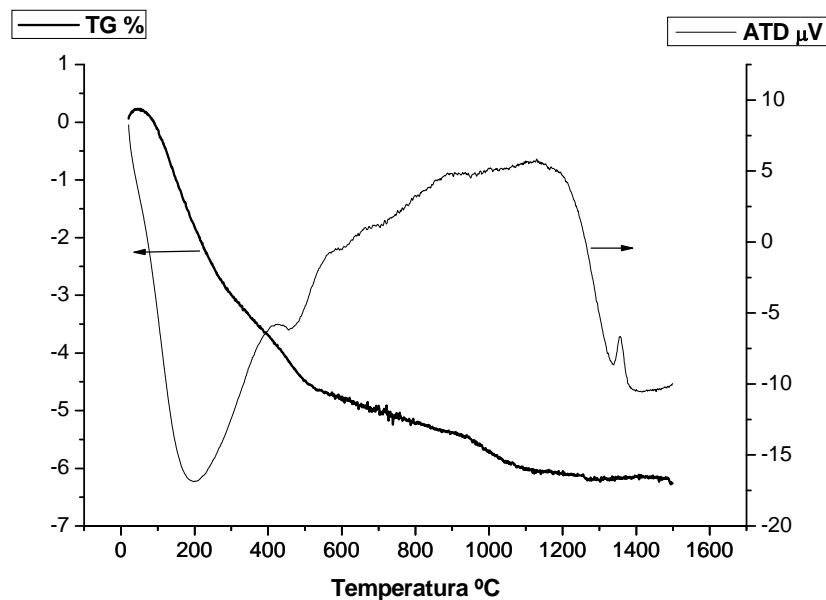
Con el fin de evitar la reaglomeración de las partículas de alúmina se adiciona la sílice coloidal a la suspensión molida y esa suspensión de sílice y alúmina se somete a un proceso de liofilización durante 30 horas. El polvo obtenido tiene una superficie específica de  $104 \text{ m}^2/\text{g}$  y conserva la morfología de los polvos molidos de alúmina como se puede observar en las microfotografías de MEB, donde se aprecia que los aglomerados están formados por nanopartículas (figura 49.b).



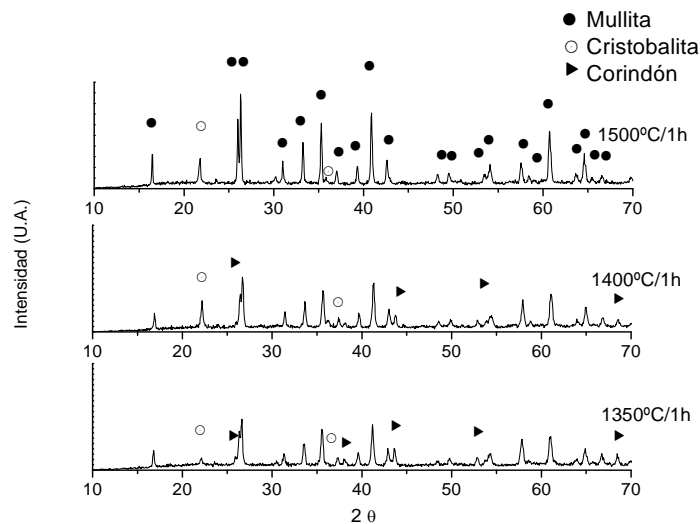
**Figura 49.** Microestructura obtenida por MEB del polvo obtenido por heterocoagulación liofilizado.



El análisis térmico efectuado por ATD-TG del polvo liofilizado muestra en primer lugar, a temperaturas inferiores a 600°C, la eliminación del agua intra e intermolecular y la pérdida de los nitratos. Posteriormente, a 1350°C, se observa un pico exotérmico que se corresponde con la formación de la mullita. En base a estos resultados se llevaron a cabo sendos tratamientos térmicos a 1350°, 1400° y 1500°C durante 1 hora y posteriormente se realizaron los análisis por DRX de los mismos para estudiar la evolución de las fases cristalinas (Figura 51). A 1350°C ya se observa la fase cristalina de la mullita, pero también se detectan  $\alpha$ -alúmina y sílice sin reaccionar. Al aumentar la temperatura hasta 1500°C la definición de los picos de mullita aumenta y desaparece la fase alúmina, aunque queda un exceso de sílice en los polvos calcinados. Mediante el análisis químico de los polvos sintetizados se confirma un exceso de alúmina del 7,5 % en peso. Dicho exceso es debido a la pérdida de alúmina durante el proceso, especialmente en la molienda por atrición.

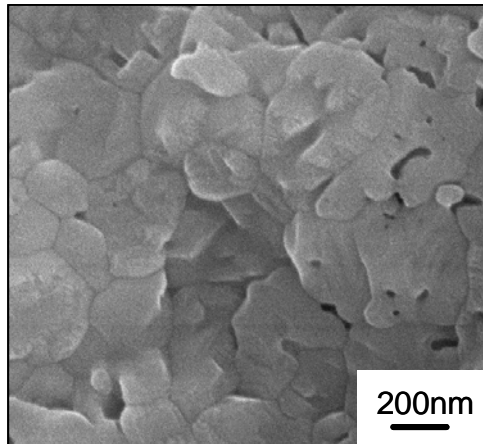


**Figura. 50.** Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) del polvo sintetizado por heterocoagulación y liofilizado.



**Figura 51. Difractogramas de rayos X de los polvos liofilizados y calcinados a 1350°, 1400° y 1500°C durante 1 hora.**

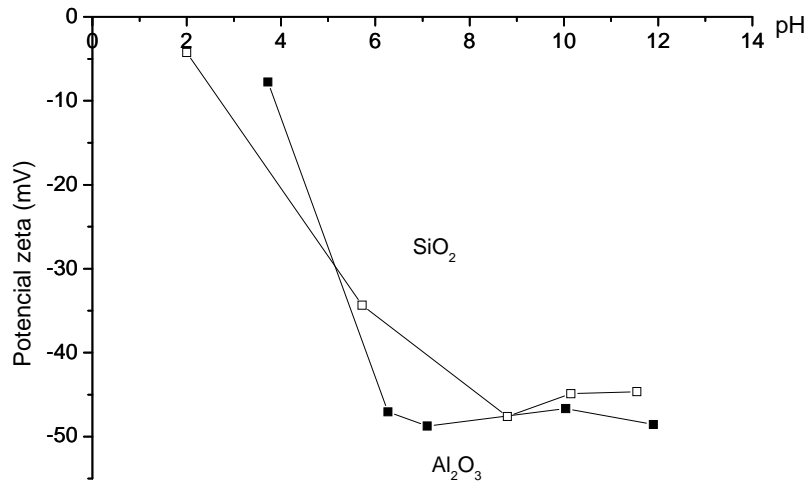
Por lo tanto, es necesario realizar un tratamiento térmico a 1500°C/1h a los polvos liofilizados para sintetizar la mullita. La superficie específica de la mullita sintetizada se ha reducido notablemente, hasta  $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , debido a la reacción en estado sólido entre la sílice y la alúmina, mientras que el tamaño de partícula medido empleando un analizador láser ha aumentado hasta  $34 \mu\text{m}$  siendo el tamaño de partícula primaria o diámetro de BET de  $1 \mu\text{m}$ . Dicho tamaño se corresponde con lo observado por MEB (figura 52), observaciones que confirman que las altas temperaturas necesarias para la síntesis provocan la aglomeración de las partículas por fenómenos de sinterización, obteniéndose un factor de aglomeración de 34.



**Figura 52. Microfotografías realizadas por MEB de los polvos sintetizados de mullita.**

### **1.2.3.2. Síntesis por Dispersión**

En la síntesis por dispersión es necesario que las partículas sean estables en la suspensión, para lo cual es preciso trabajar a pH más básicos, pero a dicho pH ni la sílice ni la alúmina alcanzan valores de pH inferiores al punto isoeléctrico más bajo o superiores al punto isoeléctrico más alto, de forma que ambos materiales tengan el mismo signo de carga superficial, por lo que se requiere la adición de un dispersante para estabilizar las suspensiones. En este caso se ha adicionado una disolución de un 4% de ácido poliacrílico (PAA) y se ha empleado la suspensión de sílice coloidal L200/40, estable a pH básico. En la figura 53 se muestran los valores de potencial zeta alcanzados a distinto pH. La adición del PAA no afecta a los valores de potencial zeta de la sílice coloidal, aunque la suspensión comercial estable a pH básico tiene valores absolutos de potencial zeta mayores que los de la empleada en la heterocoagulación. Sin embargo, la adición del polielectrolito ha estabilizado considerablemente la alúmina, desplazando su punto isoeléctrico hasta valores cercanos a 3, lo cual demuestra que se ha producido una adsorción del polímero en la superficie de la partícula.

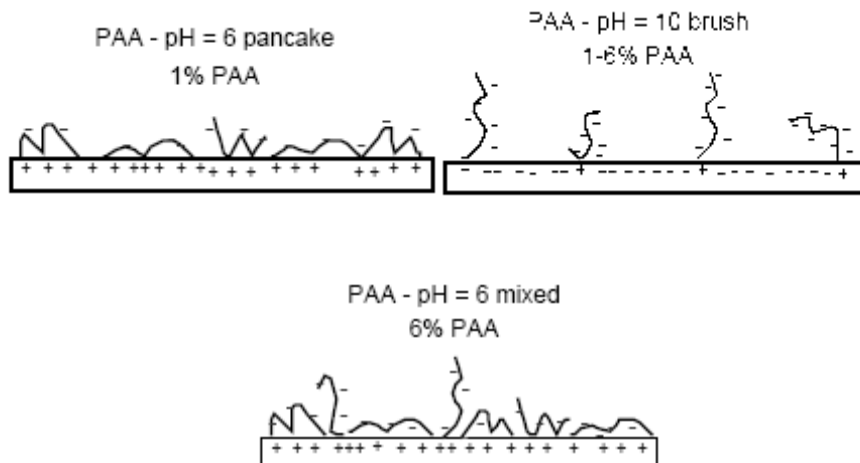


**Figura 53. Potencial zeta frente a pH de suspensiones de alúmina y de sílice coloidal con un 4% de PAA.**

La fracción en volumen de PAA adsorbido ( $\Phi$ ) depende de la cantidad añadida del mismo y del pH de trabajo. Bowen y col.<sup>[145]</sup> realizaron un estudio detallado de la adsorción de PAA sobre las partículas de alúmina comerciales de Baikowski, en particular los polvos de alúmina C. La influencia del pH es crítica debido a que determina la carga en la superficie de la partícula. A pH mayores del punto isoeléctrico la superficie de la partícula es negativa y las moléculas de PAA están totalmente disociadas, es decir, también tienen carga negativa, por lo tanto el número de sitios favorables para la adsorción (sitios con carga positiva) es muy pequeño y la máxima adsorción se alcanza con 1% en peso de dispersante, no aumentando al añadir mayores cantidades. A altos valores de pH la configuración de las moléculas del polímero es tipo cepillo. Sin embargo, a pH neutro, en torno a 6, la superficie de la alúmina es positiva y el PAA está parcialmente disociado, haciendo posible la adsorción. Al existir muchos sitios favorables para la adsorción las cadenas de PAA se adsorben a la partícula por varios sitios

recubriendo la superficie y adquiriendo una conformación de “pancake”. Debido a la gran cantidad de sitios favorables para la adsorción es posible aumentar el PAA adsorbido al adicionar mayores cantidades. El espesor de la capa de polímero depende de la conformación del mismo, de forma que la conformación tipo cepillo, donde las cadenas de PAA están estiradas, es mayor (en torno a 5 nm) que en la conformación “pancake” en cuyo caso, el espesor típico desciende a 3 nm. Sin embargo, al aumentar la concentración de polímero a valores de pH neutros existe una conformación mixta donde hay cadenas de PAA ancladas únicamente por un punto y por lo tanto, el tamaño de la capa es de 5 nm, igual que en la conformación tipo cepillo (figura 54).

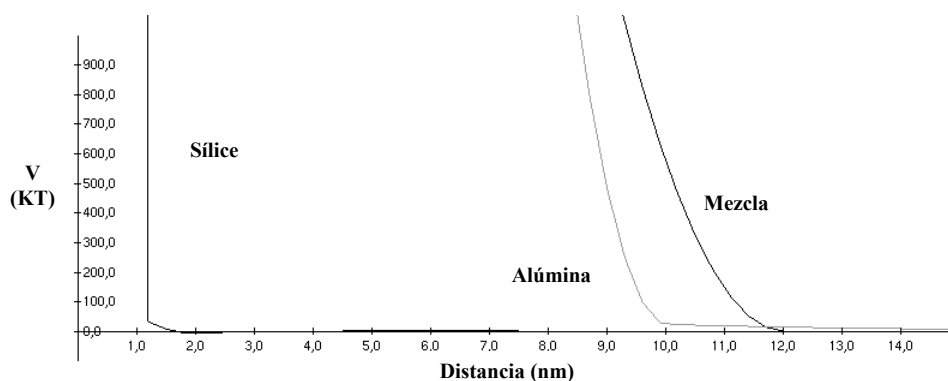
En base a este estudio y teniendo en cuenta las condiciones experimentales en la que se ha realizado la síntesis por dispersión, se ha considerado que el espesor de la capa de PAA adsorbido corresponde a 5 nm.



**Figura 54. Representación esquemática de la adsorción de PAA.**

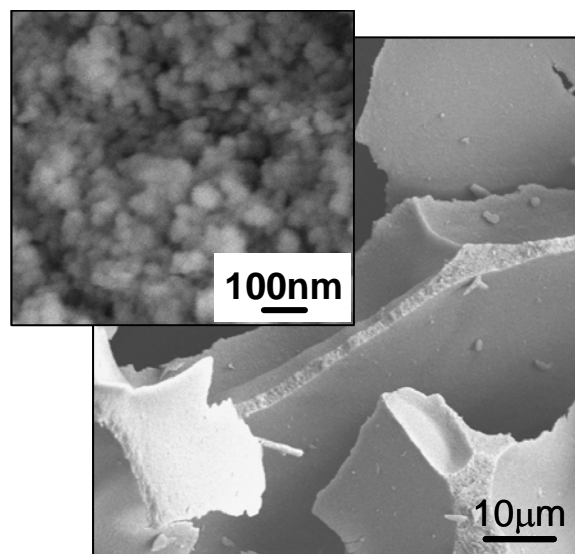
En las partículas de sílice se ha observado que la adsorción de PAA ha sido nula, esto se debe a que las partículas comerciales de sílice coloidal han sido estabilizadas en la síntesis comercial y, por tanto, ya poseen una capa de polímero adsorbida. Chu y col. y Jullerat y col.<sup>[146,147]</sup> realizaron un estudio de las propiedades coloidales de las partículas comerciales de sílice nanométrica y determinaron que dichas partículas presentan una capa de polímero adsorbido que corresponde a 1 nm, que ha sido el valor utilizado en los cálculos posteriores.

En la figura 55 se presenta el potencial de interacción en función de la distancia calculado para las interacciones existentes entre dos partículas de sílice, entre dos partículas de alúmina y entre una de cada tipo. En este caso se observa, tanto en las interacciones Si-Si y Al-Al como en las Si-Al, el efecto de la estabilización estérica, a cortas distancias, que hace desaparecer el mínimo primario que impide el contacto directo de las partículas. Por otro lado, la repulsión electrostática estabiliza las partículas a mayores distancias; en este caso se observa un alto grado de recubrimiento superficial que impide la formación de puentes poliméricos, no existiendo tampoco un mínimo secundario. Se ha obtenido una suspensión fuertemente estabilizada.



**Figura 55. Energía potencial en función de la distancia de separación entre dos partículas.**

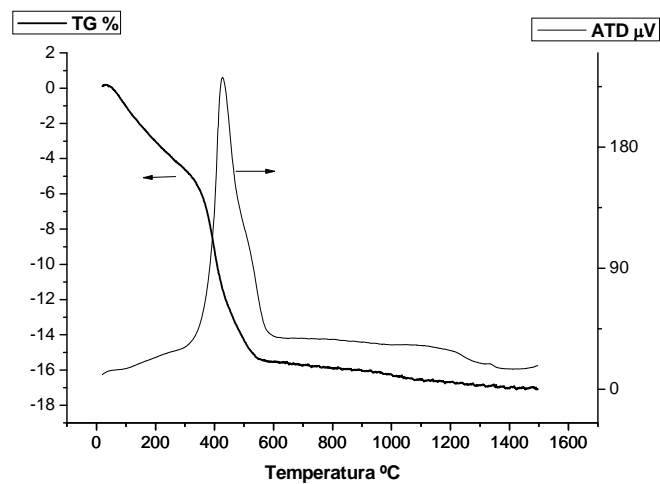
Al igual que en la síntesis por heterocoagulación la suspensión estabilizada se liofilizó durante 30 horas. El polvo liofilizado no presenta diferencias significativas respecto al de la heterocoagulación, ya que está formado por nanopartículas y conserva la morfología de la alúmina molida (figura 56).



**Figura 56. Microfotografías realizadas por MEB de los polvos liofilizados obtenidos por dispersión.**

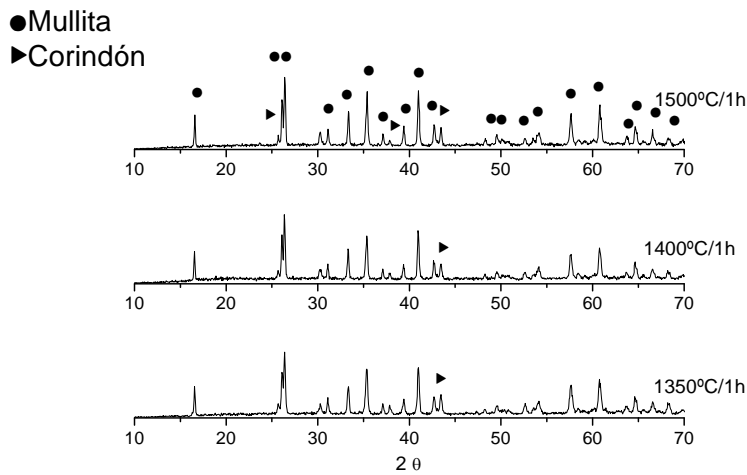
El análisis por ATD-TG (figura 57) del polvo liofilizado muestra una pérdida del 5% a temperaturas inferiores a 300°C debida a la eliminación del agua intra e intermolecular, a temperaturas comprendidas entre 300 y 600 °C se produce una gran pérdida de peso, del orden del 11 %, que corresponde principalmente a la eliminación de las moléculas de PAA. A 1350°C, al igual que en la heterocoagulación, se intuye el pico exotérmico correspondiente a la formación de la mullita. Se ha realizado un estudio de la evolución de las fases con la temperatura. En la figura 58 se observan los difractogramas de DRX de los polvos tratados a 1350°, 1400° y 1500°C durante 1 hora. La fase cristalina de

mullita se detecta desde 1350°C aunque los tratamientos a mayores temperaturas, 1400 y 1500°C aumentan la definición de los picos. A diferencia de la síntesis por heterocoagulación no se detecta ningún exceso de sílice sino que hay alúmina en exceso, lo que sugiere una pérdida de sílice durante el proceso. El análisis químico de los polvos liofilizados corrobora la pérdida de un 20% en peso de sílice, la cual tiene lugar durante la liofilización. En la suspensión dispersa las partículas nanométricas de sílice están libres en el medio y son físicamente arrastradas durante la sublimación del hielo en la etapa de liofilización, mientras que en la heterocoagulación las partículas de sílice están unidas mediante fuerzas electrostáticas a las de alúmina, lo que provoca la formación de aglomerados de alúmina-sílice cuyo mayor tamaño imposibilita su arrastre.



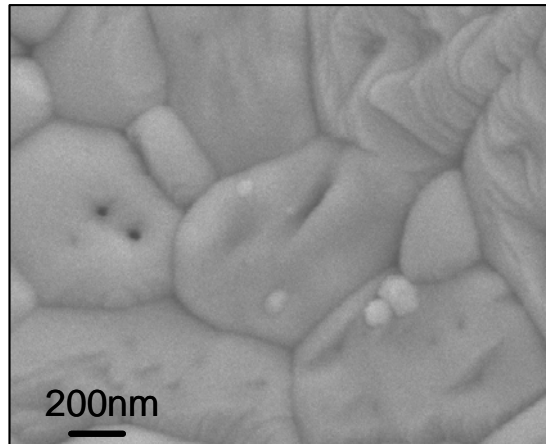
**Figura 57. ATD – TG de los polvos liofilizados en la síntesis por dispersión**





**Figura 58. DRX de los polvos liofilizados tratados a 1350, 1400 y 1500°C durante 1 hora.**

Se ha llevado a cabo un tratamiento térmico a 1500°C durante una hora para sintetizar la mullita, temperatura inferior a la empleada para su síntesis. Las micrografías de MEB (figura 59) muestran un tamaño de grano mayor y un aumento de la definición con respecto a la heterocoagulación, en donde la presencia del exceso de sílice retarda el desarrollo de los granos y, por tanto, sus bordes están también poco desarrollados. En la ruta de dispersión las partículas presentan una microestructura similar a la de la alúmina. El tamaño de partícula de los polvos sintetizados por dispersión es superior al de la heterocoagulación con valores de 40  $\mu\text{m}$  y una superficie específica menor, 0.1  $\text{m}^2/\text{g}$ ,



**Figura 59. Microfotografías realizadas por MEB de los polvos sintetizados de mullita por dispersión.**

En resumen, se han explorado dos rutas de síntesis mediante la modificación superficial de las partículas de alúmina y sílice: la heterocoagulación y la dispersión. En ambos casos aparece la mullita tras un tratamiento térmico a 1350°C, siendo necesario alcanzar temperaturas de 1500°C para que se desarrolle completamente. Sin embargo, la ruta de dispersión presenta un importante inconveniente: la pérdida de sílice durante la liofilización, que provoca la pérdida de la estequiometría y por consiguiente, se obtienen polvos heterogéneos. La imposibilidad de controlar dicha pérdida hace que la ruta de dispersión se descarte como una opción viable de síntesis de mullita, mientras que la ruta de heterocoagulación se perfila como una vía de gran interés para sintetizar mullita.

## **2. PROCESAMIENTO COLOIDAL**

El procesamiento de materiales cerámicos engloba todos los procesos hasta llegar a obtener la pieza final de la forma y estructura deseadas. La introducción de la química coloidal en el procesamiento de materiales cerámicos ha supuesto un gran avance ya que permite fabricar materiales con formas más complejas y con menos defectos permitiendo a la vez aumentar la reproducibilidad del proceso.

### **2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA**

El control del procesamiento comienza con la caracterización de los polvos de partida, ya sean sintetizados en el laboratorio o comerciales, de forma que se puedan garantizar unas propiedades adecuadas para la obtención del material deseado.

En este apartado se presenta el estudio de las propiedades coloidales de los distintos polvos empleados para la obtención de los materiales de alúmina – mullita finales a partir de mezclas de polvos comerciales o sintetizados según se ha descrito en apartados anteriores.

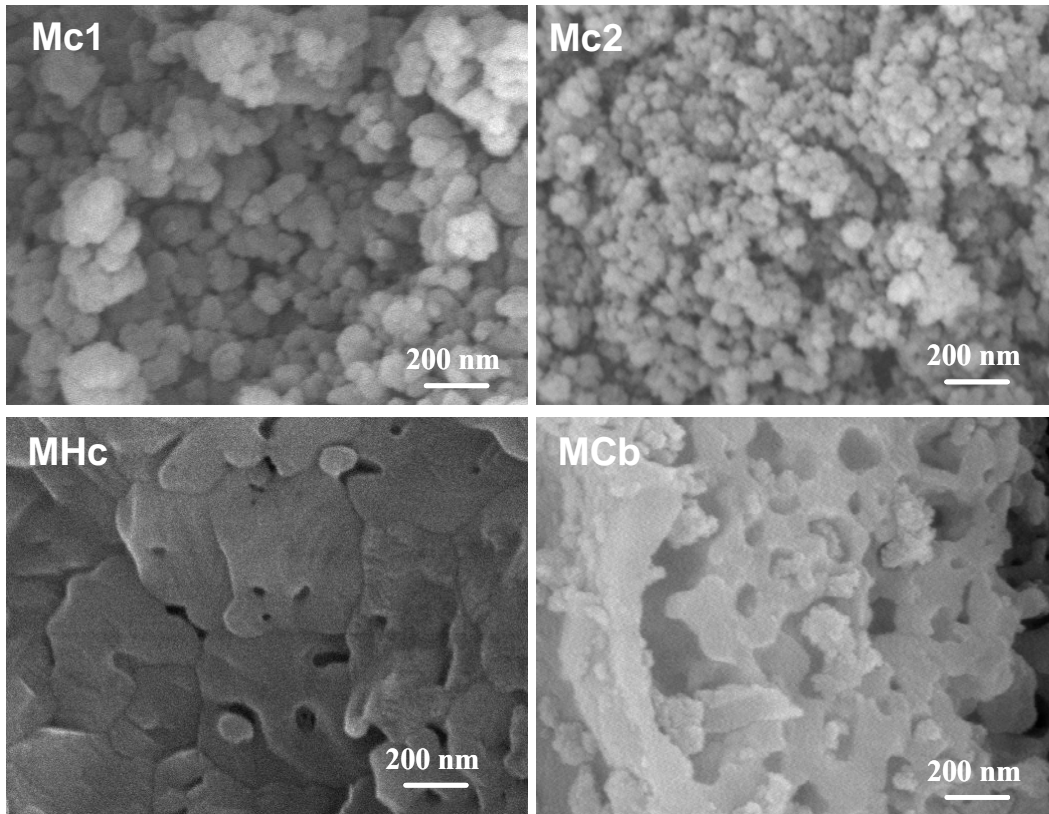
En esta tesis se emplearon cuatro polvos de mullita, dos de ellos comerciales (Mc1 y Mc2) y dos sintetizados, uno de ellos por combustión (MCb) y el otro mediante la ruta de heterocoagulación (MHc). En la tabla 20 se muestran simultáneamente las principales características de los distintos polvos de mullita. Cabe destacar que las cuatro mullitas tienen unas propiedades bastante diferentes. En primer lugar, se debe incidir en el alto valor de superficie específica del polvo comercial Mc2, que sugiere que está formado por nanopartículas como se observa en la microfotografía de la figura 60. Sin embargo, el tamaño medido experimentalmente dista mucho del tamaño nanométrico, registrándose tamaños de 6,5  $\mu\text{m}$ , es decir, existe una gran aglomeración de las nanopartículas con valores de 342 en el factor de aglomeración. La mullita sintetizada por heterocoagulación

presenta el mayor tamaño de partícula en la medida experimental ( $d_{v50}$ ) y en el diámetro de BET, así como un alto factor de aglomeración. El polvo comercial Mc1 es el que tiene menor factor de aglomeración y menor tamaño de diámetro medio, aunque las partículas primarias son mayores que las de MHc y Mc2. En el caso de la mullita obtenida por combustión los valores del diámetro de BET son similares a los de los polvos Mc1 pero su estado de aglomeración casi duplica al de éstos.

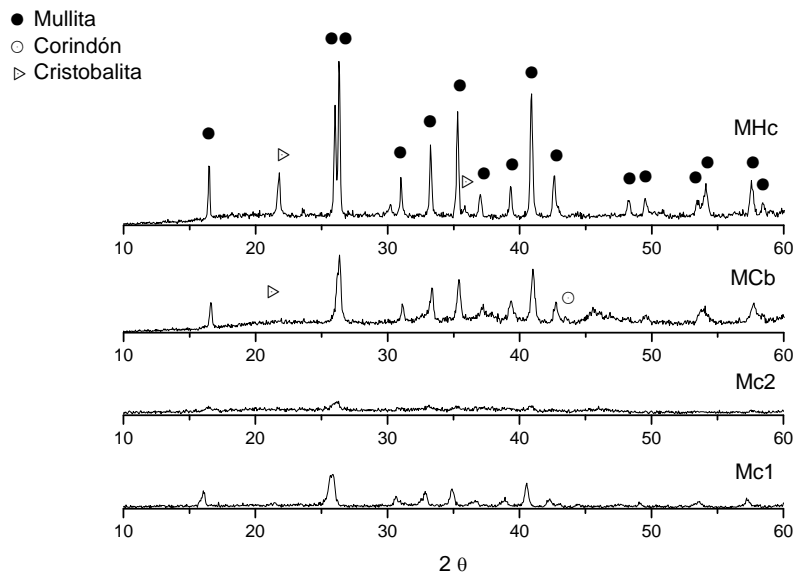
**Tabla 20. Características físicas de los polvos de mullita.**

	Mc1	Mc2	MHc	MCb
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,1	2,9	3,0	2,9
$S_e$ (m <sup>2</sup> /g)	13,5	110,0	1,8	11,0
$d_{v50}$ (µm)	1,43	6,50	34	3,2
$d_{BET}$ (µm)	0,140	0,019	1,111	0,180
$F_{ag}$	10	342	31	18

La cristalinidad de los polvos de mullita es muy diferente en los polvos comerciales y sintetizados, como demuestran los correspondientes difractogramas de rayos X (figura 61). Mientras que los polvos sintetizados, MHc y MCb presentan una alta definición de los picos correspondientes a la mullita, pudiendo distinguirse claramente el doblete característico de la mullita a un ángulo de 27°; en los polvos comerciales dicho doblete es inapreciable y el resto de los picos están muy poco definidos, principalmente en el caso de Mc2. Se observa una relación inversa entre la cristalinidad y el tamaño de partícula ( $d_{v50}$ ) de los polvos. El menor tamaño de las mullitas comerciales y la escasa definición de los picos observada en el difractograma de rayos X están probablemente relacionados con el bajo tratamiento térmico llevado a cabo en la síntesis de los polvos comerciales, que permite un mayor control del tamaño de partícula.



**Figura 60.** Microfotografías obtenidas por MEB de los polvos de mullita Mc1, Mc2, MHc y MCb.

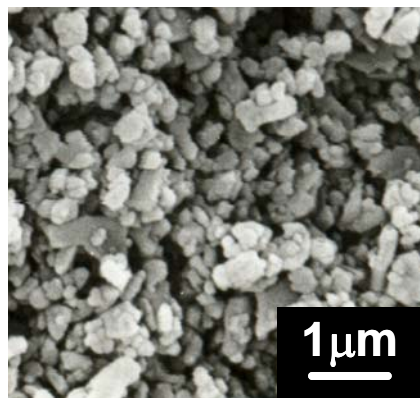


**Figura 61. Difractogramas de rayos X de los polvos de mullita comerciales Mc1 y Mc2 y de los sintetizados MCb y MHc.**

Para fabricar los materiales de alúmina-mullita en todos los casos se empleó la misma alúmina comercial de alta pureza con un tamaño de partícula de  $0,35\ \mu\text{m}$  y un factor de aglomeración de 2. La figura 62 muestra la morfología de los polvos de alúmina comercial observada por MEB, apreciándose partículas de elevada esfericidad, y escaso número de aglomerados.

**Tabla 21. Características de la alúmina.**

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,97
S <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> /g)	9,5
d <sub>v50</sub> (μm)	0,35
d <sub>BET</sub> (μm)	0,16
FA	2



**Figura 62. Microfotografía obtenida por MEB de los polvos de alúmina comercial.**

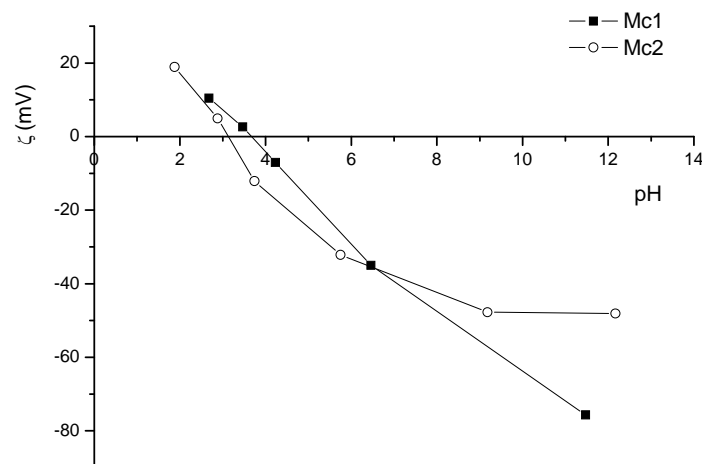
## 2.2. COLOIDEQUÍMICA DE SUSPENSIONES

Para la preparación de suspensiones es necesario conocer el estado superficial de las partículas y ser capaces de modificarlo en función de las necesidades del proceso. Por ello, en primer lugar, se estudia la estabilidad de las partículas en suspensiones diluidas, en las cuales las partículas están suficientemente alejadas entre sí como para impedir el solapamiento de las dobles capas. La estabilidad se puede evaluar mediante medidas de

potencial zeta a partir de las cuales se puede proceder al cálculo de los potenciales de interacción.

Para estudiar la estabilidad de las suspensiones de mullita y de alúmina comercial, se ha llevado a cabo un estudio de la evolución del potencial zeta en función tanto del pH como de la concentración de dispersante.

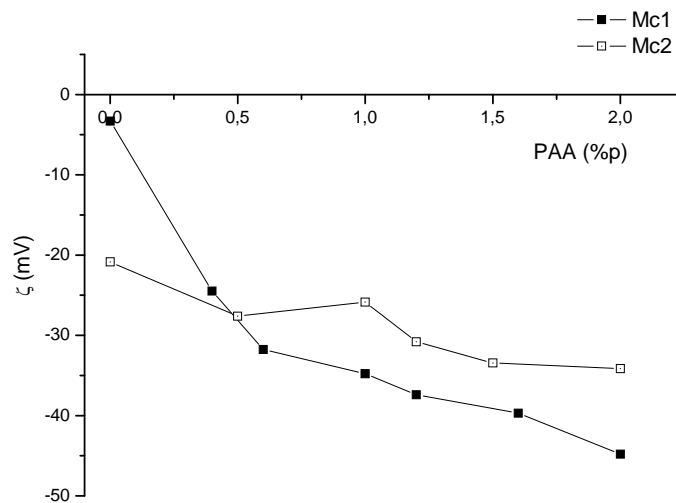
En la figura 63 se observa el potencial zeta de los polvos de mullita comercial frente al pH, obteniéndose valores de 3.5 y 3.0 para los puntos isoeléctricos de Mc1 y Mc2, respectivamente. En ambos casos el punto isoeléctrico está alejado del normalmente obtenido para polvos de mullita, próximo a 6, habiéndose desplazado hacia valores más cercanos al punto isoeléctrico de la sílice, normalmente considerado entre  $\text{pH} = 2,0 - 2,5$ . Dicho comportamiento se debe a que la mullita no está totalmente formada, como se ha discutido en el apartado anterior y la superficie de las partículas es rica en sílice.



**Figura 63. Evolución del potencial zeta en función del pH de suspensiones de polvos comerciales de mullita.**



Sin embargo, la evolución del potencial zeta con la adición de dispersante es diferente en Mc1 y Mc2 (figura 64). Mientras que el potencial zeta de Mc1 sufre una variación importante con la adición del dispersante, evolucionando de -5 a -40 mV, para adiciones superiores al 1.0 % en peso, en el caso de Mc2 no se observa un cambio notable del potencial zeta, lo que supone que no hay adsorción significativa de PAA. Sin embargo los valores medidos de potencial zeta son altos, alrededor de -30 mV, de manera que las partículas son estables en dichas condiciones. La morfología del polvo comercial Mc2 (figura 65) indica que la síntesis de este polvo se ha llevado a cabo empleando algún método de aglomeración (atomización o granulación), la cual se lleva a cabo mediante la adición de un sistema aglomerante que proporciona plasticidad a la mezcla. Esto se puede confirmar mediante ensayos de pérdida de peso por termogravimetría, como se ilustra en la figura 66 en la que se observa una pérdida del 4.5 % en peso hasta 500°C, que corresponde a la presencia de alguna molécula orgánica presente en el polvo comercial, lo que confirma la observación precedente.



**Figura 64. Evolución del potencial zeta en función del contenido de polielectrolito (PAA) de suspensiones de polvos comerciales de mullita.**

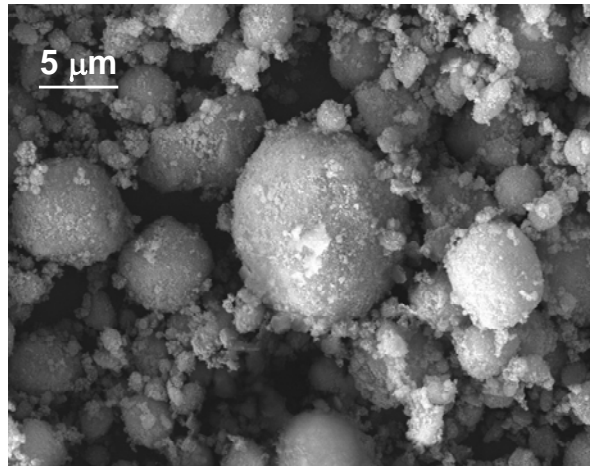


Figura 65. Microfotografía obtenida por MEB del polvo comercial Mc2.

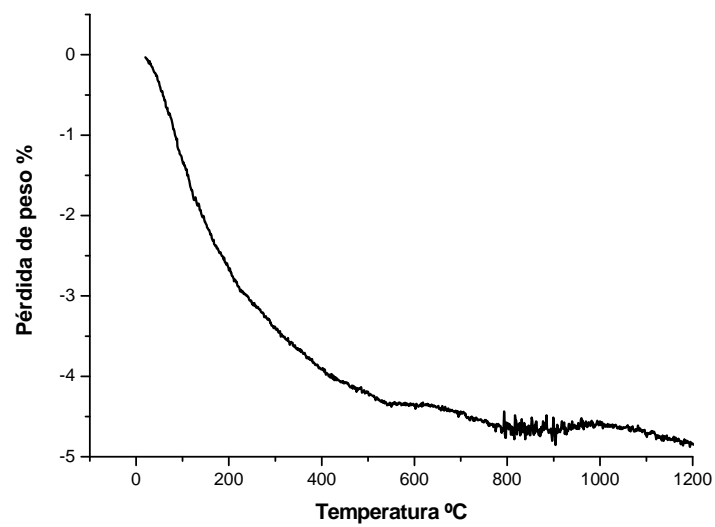
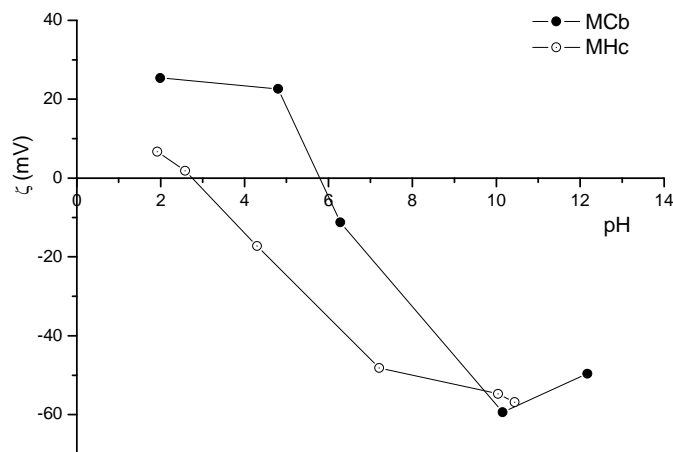


Figura 66. Pérdida de peso del polvo de mullita comercial Mc2 determinada por termogravimetría.

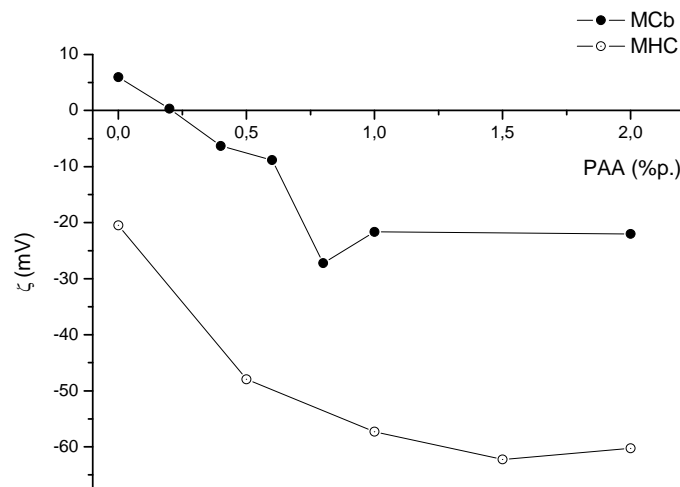
El comportamiento de las mullitas sintetizadas responde a las fases presentes en cada caso según los análisis de DRX detallados en el apartado anterior (figura 61). Así, por ejemplo, la mullita sintetizada por combustión, que presenta sólo la fase cristalina de mullita, tiene un punto isoeléctrico similar al teórico, 5,9, mientras que el polvo sintetizado por heterocoagulación presenta un punto isoeléctrico cercano al de la sílice (figura 67). En este caso, además de la fase cristalina de mullita hay sílice remanente que se encuentra como fase cristobalita. Ambos polvos muestran valores elevados de potencial zeta a pH básico entorno a -40 mV a pH 8, lo que implica una estabilidad suficiente para el procesamiento posterior.



**Figura 67. Evolución del potencial zeta en función del pH de suspensiones de polvos de mullita sintetizados por combustión y por heterocoagulación.**

El efecto de la adición del dispersante en el potencial zeta de estos dos polvos de mullita se muestra en la figura 68. No obstante, las diferencias de comportamiento entre una y otra son evidentes. La mullita de combustión, cuando no se modifica el pH, tiene carga superficial positiva antes de la adición de PAA, cuyo efecto es cambiar el signo de la carga superficial. Tras alcanzar la máxima estabilidad para una concentración de 0,8% de PAA, el potencial zeta se mantiene constante al aumentar el contenido de PAA. Por el

contrario, la mullita MHC tiene carga superficial negativa al pH natural sin añadir PAA. La adición de PAA produce un aumento continuo del valor absoluto de potencial zeta hasta una concentración de 1,5 % p. de PAA, alcanzándose valores de potencial zeta de mas del doble que en el caso de la mullita MCb.

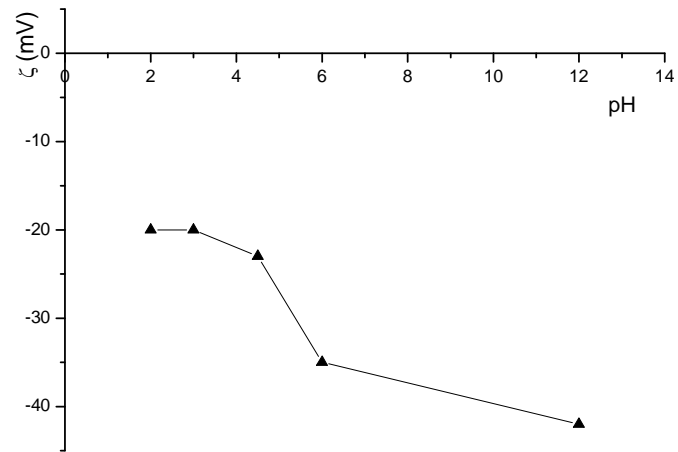


**Figura 68.** Evolución del potencial zeta en función de la concentración de polielectrolito (PAA) de suspensiones de polvos de mullita sintetizados por combustión y por heterocoagulación.

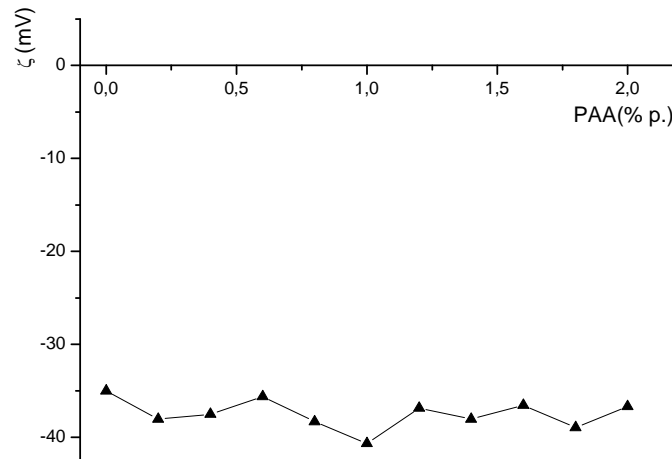
Se ha sintetizado una quinta mullita mediante sinterización reactiva a partir de piezas coladas con suspensiones de la mezcla de alúmina comercial y sílice. En el caso de la sílice se emplea la suspensión de sílice coloidal (L200/40) caracterizada anteriormente y en el caso de la alúmina se emplea la misma que se emplea para la preparación de las suspensiones concentradas de alúmina – mullita en las otras vías (Condea HP05). Las gráficas de potencial zeta de la sílice coloidal en función del pH y de la concentración de dispersante muestran que las partículas de sílice no alcanzan valores positivos, no existiendo punto isoeléctrico, ya que como se ha comentado en el apartado anterior las partículas tienen una estabilización estérica. Como consecuencia del estado de adsorción

completa previo a la adición del dispersante, éste no afecta al valor de potencial zeta de las partículas.

**a**

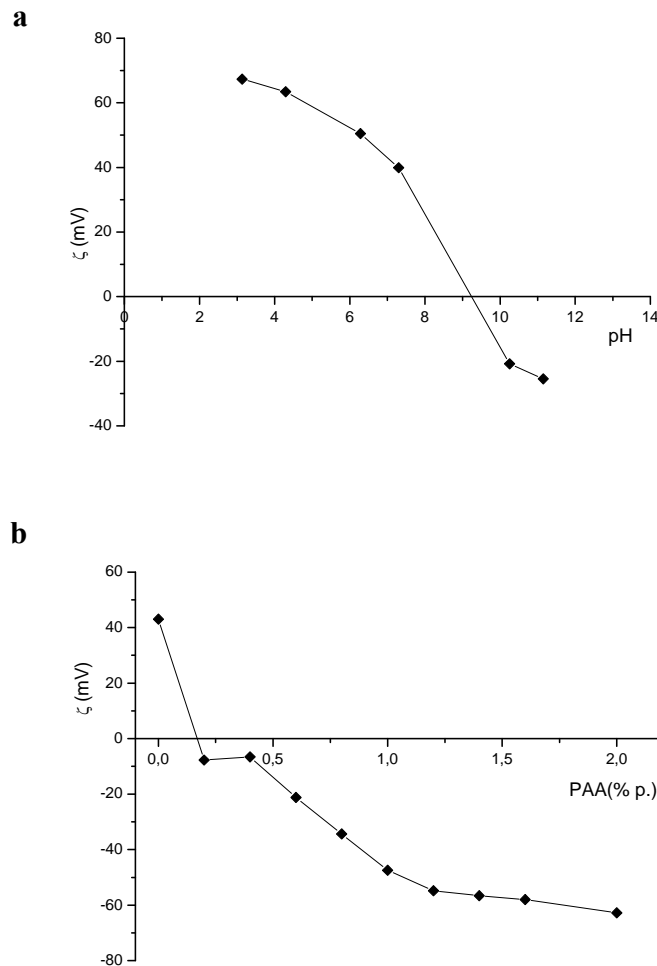


**b**



**Figura 69.** Evolución del potencial zeta de la sílice coloidal en función del pH (a) y de la concentración de polielectrolito (PAA) (b).

La evolución del potencial zeta frente al pH del polvo comercial de alúmina presenta el comportamiento habitual en alúminas de alta pureza, con un punto isoeléctrico  $\sim 9$ . La adición del dispersante provoca que las partículas pasen de tener carga superficial positiva cuando no hay PAA adsorbido a tenerla negativa en cuanto se añade, alcanzándose un valor constante a partir de 1.2 % en peso de dispersante. Sin embargo, con adiciones menores, desde 0.6 % en peso de PAA, ya se alcanza una gran estabilidad, con valores de potencial zeta mayores de -40 mV (figura 70).



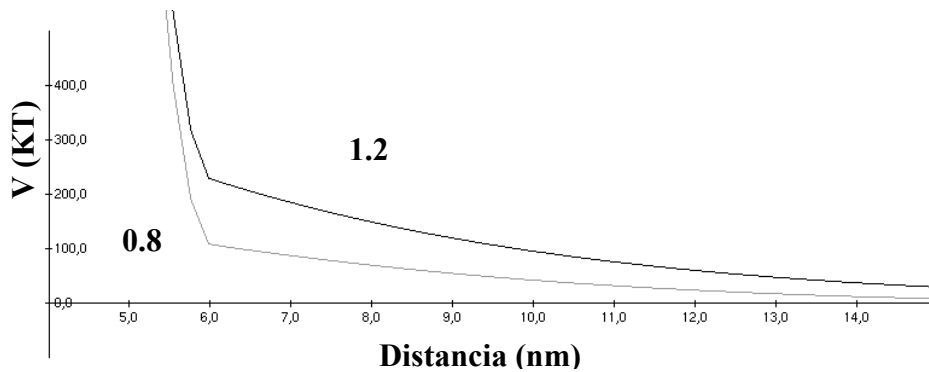
**Figura 70. Evolución del potencial zeta de la alúmina comercial en función del pH (a) y de la concentración del polielectrolito (PAA)(b).**

En base al comportamiento coloidal de los polvos de mullita, alúmina y sílice estudiado se seleccionaron las condiciones óptimas para las suspensiones concentradas que se resumen en la tabla 22. Para completar la caracterización coloidal se ha realizado un estudio de los potenciales de interacción entre partículas. En las suspensiones a las que se adiciona polielectrolito, exceptuando la de sílice coloidal, la capa de polímero adsorbido es de 3 nm ya que estamos añadiendo en torno al 1% y a pH en torno a 5.5-6.5, como se ha detallado en la síntesis por dispersión.

**Tabla 22. Características de los polvos de alúmina, mullita y sílice.**

Polvo	$\zeta$ (mV)	PAA (%p.)	$\Phi$	
Alúmina	-44	0,8	0,7	
	-54	1,2	0,7	
Mullita	Mc1	-35	1,2	0,7
	Mc2	-25	-	0
	MCb	-28	0,8	0,7
	MHc	-58	1,2	0,7
Sílice	-37	-	0	

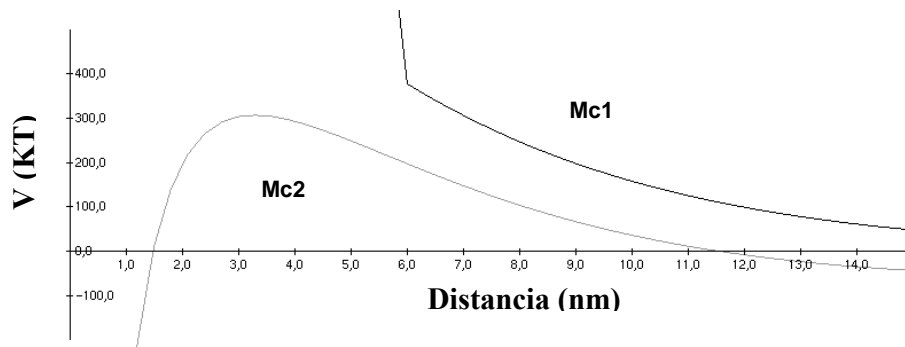
La alúmina se estabiliza adicionando un 0,8 ó 1,2 % en peso de PAA dependiendo de las condiciones óptimas de las otras partículas en cada uno de los sistemas. En la Figura 71 se representan los potenciales de interacción calculados para cada una de las concentraciones. En ambos casos existe tanto estabilización estérica, adquirida por la adsorción del PAA, que impide el contacto directo entre las partículas y la estabilización electrostática, operativa a distancias de separación largas, como muestran los altos valores de potencial zeta medidos. En ambos casos la estabilidad de las partículas es alta aunque aumenta al añadir 1.2 % en peso de polielectrolito.



**Figura 71. Potenciales de interacción en función de la distancia interparticular de la alúmina con 0,8 y 1,2% en peso de PAA.**

En la figura 72 se representan los potenciales de interacción calculados para las suspensiones de las mullitas comerciales, observándose que el comportamiento de Mc1 es similar al de la alúmina ya que existe estabilización electrostérica. Sin embargo, en la mullita Mc2, dado que no existe adsorción del polielectrolito, el mecanismo de repulsión es básicamente electrostático y por tanto, se obtiene la curva característica de dicho mecanismo de estabilización, con un mínimo primario a distancias cortas, un potencial máximo a distancias de alrededor 3,5 – 4,5 nm y, por último, un mínimo secundario a distancias superiores a 13 nm. No obstante, este comportamiento no es acorde con la realidad, ya que parece existir una especie adsorbida en la superficie como se ha justificado anteriormente, Por lo tanto, debe existir una contribución a la estabilización estérica procedente de la síntesis comercial, del mismo modo que sucede en la suspensión de sílice coloidal, no ajustándose la estabilidad de estas suspensiones al comportamiento del potencial que se observa en la figura 72

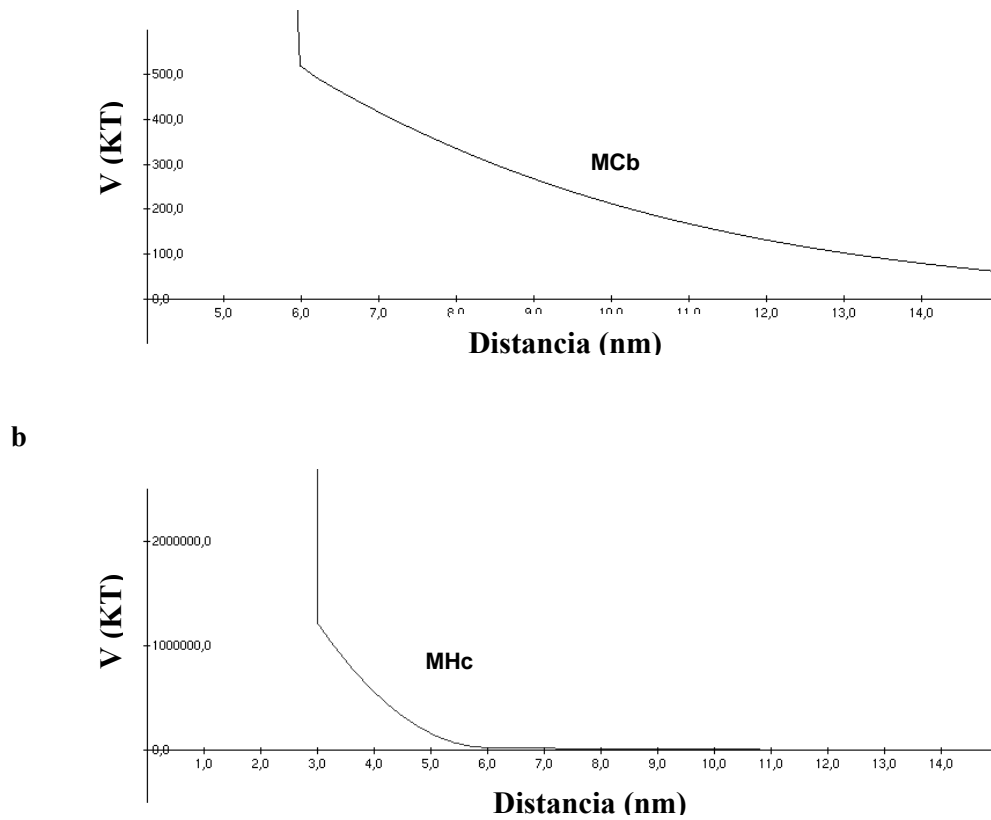




**Figura 72. Potenciales de interacción en función de la distancia interparticular de Mc1 y Mc2.**

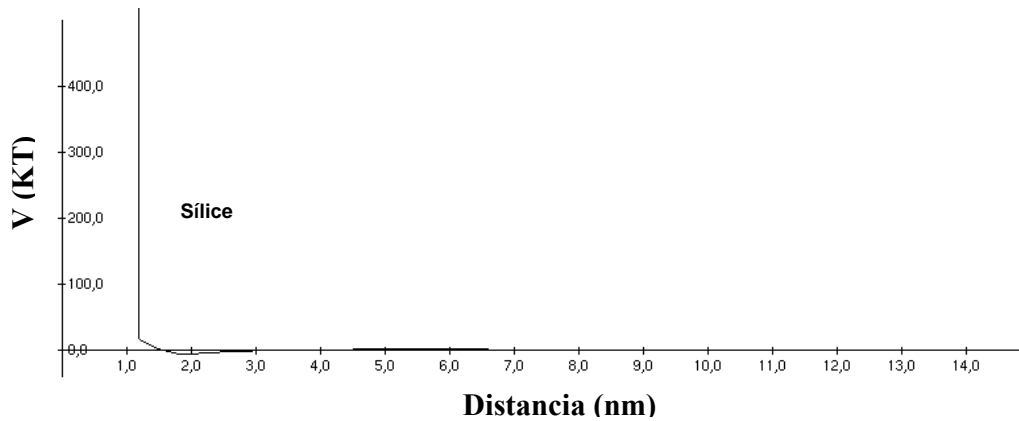
Las partículas de mullita sintetizadas siguen el comportamiento característico de la estabilización electrostérica, si bien la estabilidad de MHC es muy superior a la de MCB ya que el potencial zeta de aquel también es notablemente mayor (figura 73).

**a**



**Figura 73. Potenciales de interacción en función de la distancia interparticular de MCB (a) y MHc (b).**

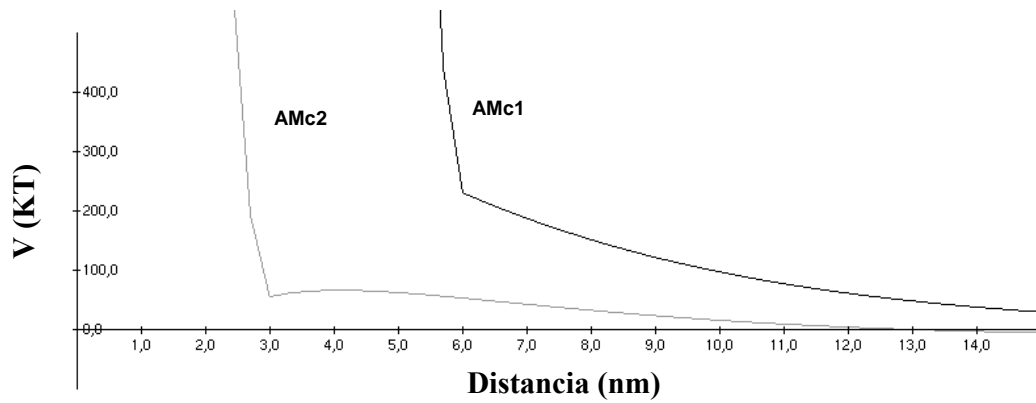
En el caso de la sílice coloidal se ha tenido en cuenta que ésta tiene una estabilización estérica inherente al proceso comercial que se corresponde con una capa de polímero adsorbido de 1nm (Figura 74). En este caso se observa la aparición de un pequeño mínimo pseudo-secundario a 2 nm comparable al mínimo secundario de la estabilización electrostática.



**Figura 74. Potenciales de interacción en función de la distancia interparticular de la sílice.**

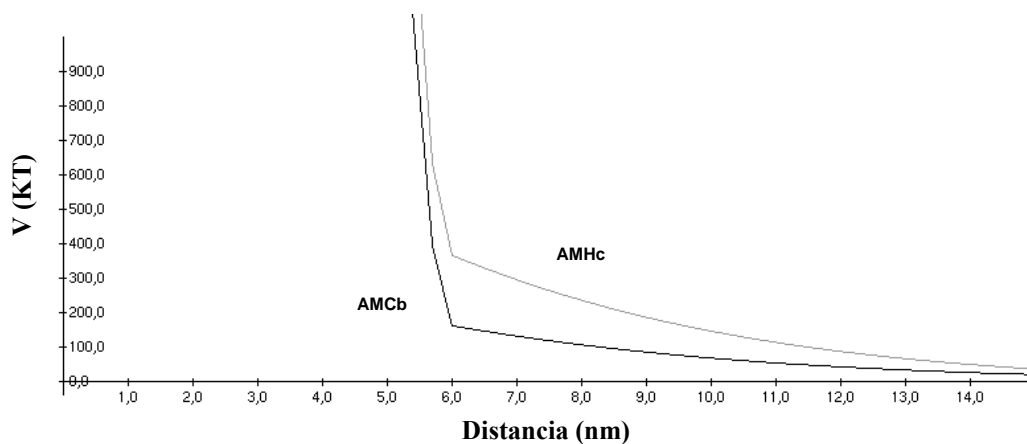
Hasta el momento se han caracterizado los materiales monofásicos de alúmina, mullita y sílice seleccionados para fabricar los materiales de alúmina-mullita. Dependiendo de la mullita empleada, se han preparado 5 materiales diferentes; los obtenidos partiendo de las mullitas comerciales AMc1 y AMc2, los obtenidos a partir de las rutas de síntesis de mullita por combustión y heterocoagulación, AMCb y AMHc y, por último, la mullita obtenida in situ mediante la sinterización reactiva, AMSr. En cada caso se han calculado los potenciales de interacción para los sistemas mixtos considerando la interacción entre partículas disimilares.

En la figura 75 se observan los potenciales de interacción entre las partículas de alúmina y las partículas comerciales de mullita; en ambos casos hay una buena estabilidad, aunque es mayor para Mc1. Al igual que sucede con las mullitas de partida esta diferencia es debida a que no existe adsorción en el caso de la mullita Mc1 y por tanto no existe estabilización estérica, aunque aceptamos que ésta asunción no es del todo cierta, como se ha detallado anteriormente.



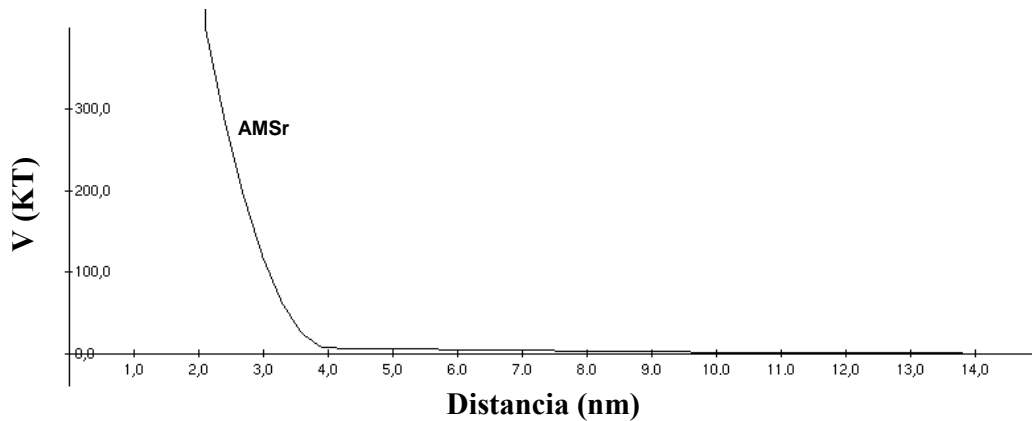
**Figura 75.** Potenciales de interacción en función de la distancia interparticular de los sistemas AMc1 y AMc2.

El potencial resultante de la interacción entre las partículas de alúmina y las de mullita sintetizadas por combustión (AMCb) y por heterocoagulación (AMHc) revela una gran estabilidad de las partículas, conservándose la mayor estabilidad del sistema AMHc debido al alto potencial zeta de MHc y a las mejores condiciones de estabilidad de las partículas de alúmina con 1,2 % en peso de dispersante (figura 76).



**Figura 76.** Potenciales de interacción en función de la distancia interparticular de los sistemas AMCb y AMHc.

En el caso de la mezcla de alúmina con la sílice coloidal la estabilidad de la suspensión es elevada, aunque la estabilización estérica es menor que en los sistemas anteriores (figura 77).



**Figura 77. Potenciales de interacción en función de la distancia interparticular del sistema AMSr.**

En base a los potenciales zeta y a los potenciales de interacción entre partículas de los sistemas estudiados en las condiciones descritas se concluye que tanto las suspensiones monofásicas como las mezclas tienen una alta estabilidad, y se espera que dichos sistemas mantengan la estabilidad en las suspensiones concentradas.

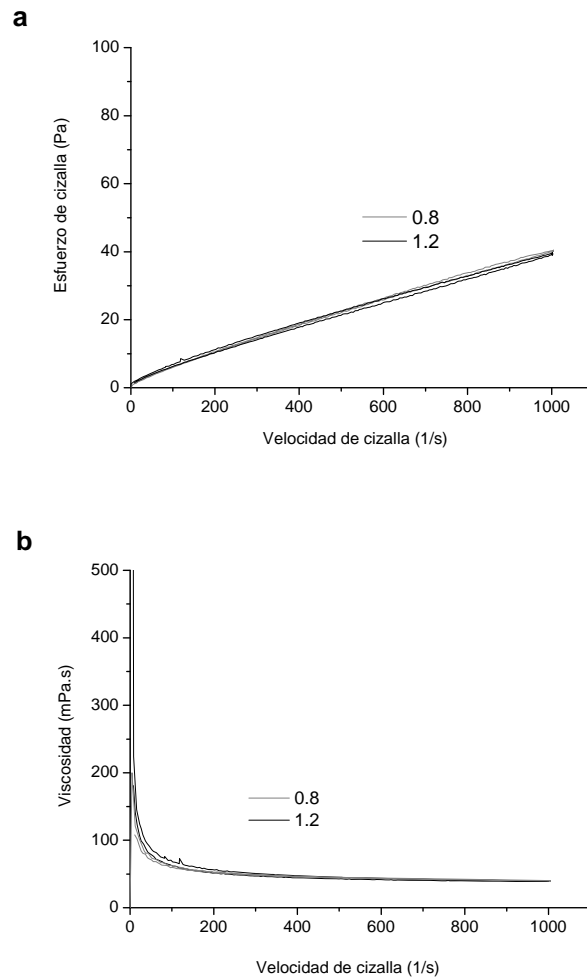
### 2.3. REOLOGIA DE SUSPENSIONES

Una vez optimizadas las condiciones de preparación de las suspensiones diluidas se procedió a la preparación de las suspensiones concentradas (50 % vol.) de alúmina – mullita (90/10 v/v) y alúmina – sílice (96,4/3,6 v/v) en la ruta de sinterización reactiva. Además se prepararon suspensiones concentradas (50 % vol) de alúmina como referencia con el objetivo de estudiar la influencia de la segunda fase introducida en el comportamiento reológico. Las suspensiones concentradas se molieron durante 6 horas en molino de bolas para homogeneizar la mezcla.

En la figura 78 se muestra el comportamiento reológico de las suspensiones concentradas de alúmina con 0,8 y 1,2 % en peso de dispersante. No se aprecian diferencias significativas entre ambas suspensiones ni en la curva de flujo ni en la de viscosidad (tabla 23), por lo tanto, la suspensión de alúmina es estable para las dos concentraciones de dispersante, como se observaba en las suspensiones diluidas. Es decir, la cantidad de PAA que se añade en las suspensiones bimodales, diferente según los requerimientos de las partículas de mullita, no afecta al estado de dispersión de la alúmina, dentro de los márgenes de estabilidad estudiados.

**Tabla 23. Valores de viscosidad y esfuerzo de cizalla a 50, 100 y 150 s<sup>-1</sup> de las diferentes suspensiones.**

Susp.	$\eta$ (mPa s)			$\tau$ (Pa)		
	50 s <sup>-1</sup>	100 s <sup>-1</sup>	150 s <sup>-1</sup>	50 s <sup>-1</sup>	100 s <sup>-1</sup>	150 s <sup>-1</sup>
<b>A0,8</b>	77,2	62,6	56,3	3,8	6,2	8,3
<b>A1,2</b>	86,3	67,9	61,2	4,2	6,9	9,3
<b>AMc1</b>	163	121	102	8,1	12,1	15,6
<b>AMc2</b>	216	172	152	11	17,1	22,9
<b>AMHc</b>	123	88,47	75,52	6,3	9,1	11,5
<b>AMCb</b>	75,64	55,96	51,13	3,3	5,7	7,8
<b>AMSr</b>	75,4	52,2	43,4	3,6	5,2	6,5



**Figura 78. Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de las suspensiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentradas (50 % vol.) con 0,8 y 1,2 % peso de dispersante.**

El comportamiento reológico de las suspensiones concentradas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con 10 % vol. y mullita comercial es diferente dependiendo de la mullita empleada, comportamiento que está en concordancia con los potenciales de interacción calculados para las suspensiones diluidas. Como se detalló en el apartado anterior las partículas Mc2 no

interaccionan con el dispersante adicionado debido, probablemente, a la presencia de una especie adsorbida en la superficie de las partículas proveniente del proceso de síntesis de ese polvo comercial, y su estabilidad es menor que la conseguida con PAA para las partículas Mc1 (figura 79). La curva de flujo de AMc2 está por encima de la de AMc1, tiene mayor tixotropía y la viscosidad también es notablemente mayor. En ambos casos la viscosidad es mayor que la de la suspensión de alúmina a cualquier velocidad de cizalla (tabla 23).

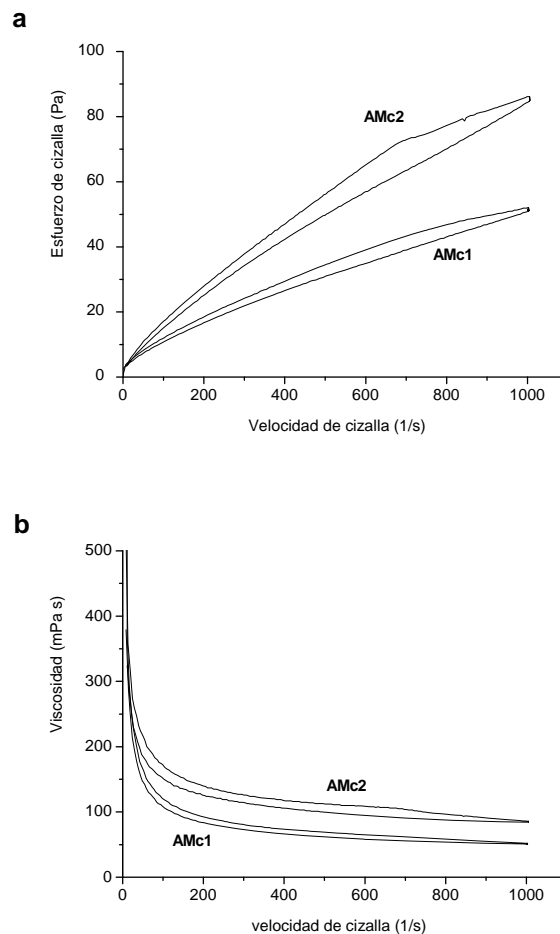
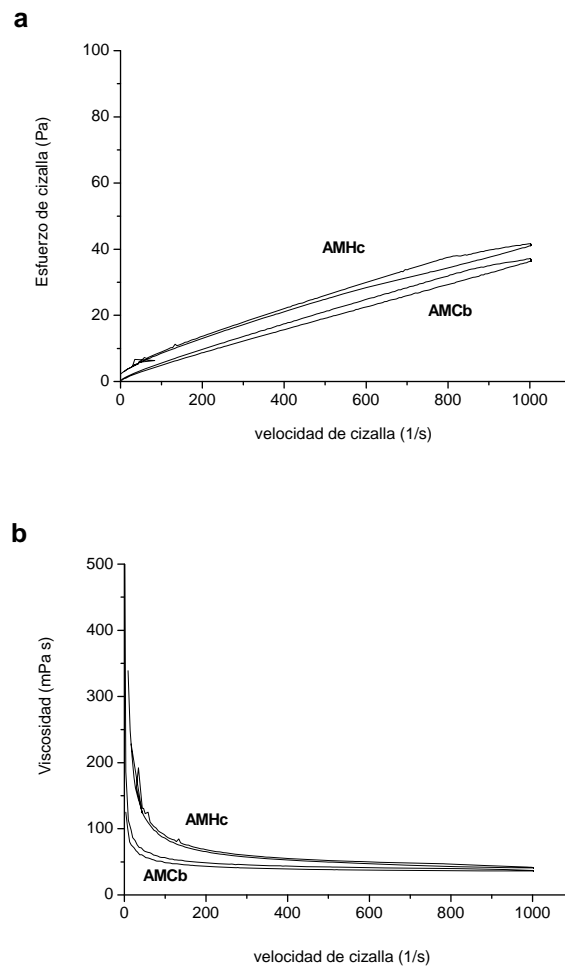


Figura 79. Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de las suspensiones concentradas (50 % vol.) AMc1 y AMc2.

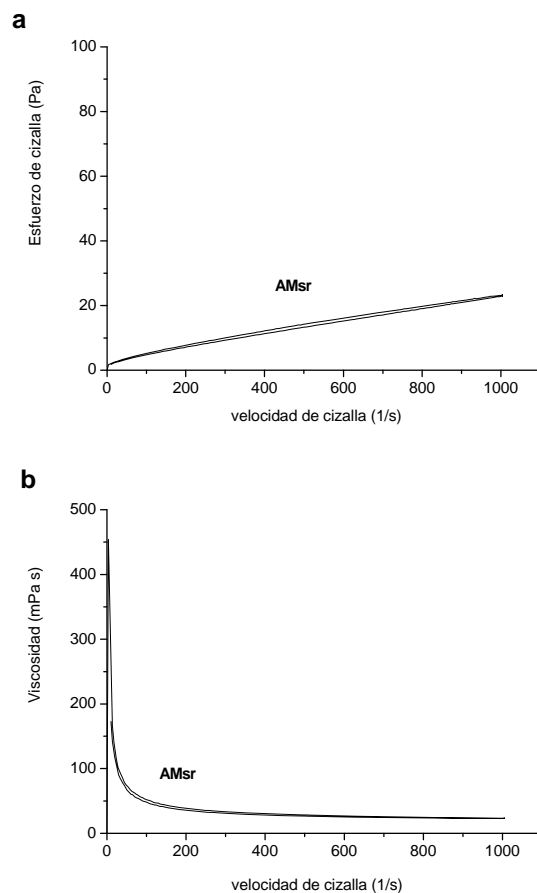


Las suspensiones concentradas de las mezclas de alúmina con polvos de mullita sintetizados en este trabajo tienen unas propiedades reológicas mejores que las preparadas con la mullita comercial (tabla 23). La suspensión AMHc posee una mayor viscosidad, debido al mayor tamaño de partícula de la mullita (figura 80). Sin embargo, la suspensión AMCb presenta una viscosidad menor que la suspensión de alúmina, por lo tanto se produce una estabilización al adicionar la segunda fase de mullita sintetizada por combustión.



**Figura 80. Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de las suspensiones concentradas (50 % vol.) AMHc y AMCb.**

La suspensión preparada con alúmina y sílice coloidal, al igual que la suspensión AMCb, presenta un mejor comportamiento reológico que la alúmina sola, disminuyendo la viscosidad con respecto a la de ésta (figura 81). Sin embargo, el principal problema de las suspensiones concentradas que contienen sílice coloidal es el rápido envejecimiento de las mismas<sup>[136]</sup>. Por ello se ha llevado a cabo un estudio detallado de la evolución de las suspensiones con el tiempo. Además de la suspensión (AMSr) anteriormente mencionada de alúmina – sílice (96,4/3,6 % vol.) con un contenido en sólidos del 50 % vol., se estudió una suspensión análoga al 40 % en vol. de sólidos (AMSr40) y la suspensión de alúmina A1.2, en todas las cuales se adicionó 1,2% en peso de dispersante.



**Figura 81. Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de la suspensión concentrada (50 % vol.) AMSr.**

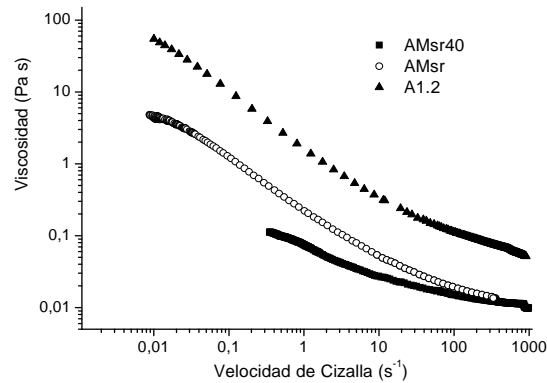
La figura 82 muestra las curvas de viscosidad expandida de dichas suspensiones, donde se combinan los resultados de los experimentos CR y CS. La adición de la segunda fase de sílice hace disminuir la viscosidad de las suspensiones, al igual que la reducción en la concentración en sólidos de las suspensiones bimodales, como es obvio. La evolución de la viscosidad tiende a valores constantes tanto a bajas como a altas velocidades de cizalla, dichas zonas se denominan primera y segunda meseta newtoniana y la zona comprendida entre ellas corresponde al comportamiento de fluidificación por cizalla. Las curvas de las diferentes suspensiones se pueden ajustar al modelo de Cross:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (K \dot{\gamma})^m)}$$

**Ec. 34**

donde K es una constante y m un índice de potencia.

El modelo de Cross es un modelo de 4 parámetros de ajuste que permite calcular la viscosidad límite a velocidad cero ( $\eta_0$ ) y a velocidad infinita ( $\eta_{\infty}$ ), cuyos valores se muestran en la tabla 24. Los valores de  $\eta_0$  se han obtenido extrapolando los valores determinados en la región de baja cizalla en la curva medida en modo CS y las de  $\eta_{\infty}$  a partir de la zona de alta cizalla correspondiente a medidas en modo CR. La reducción de la viscosidad cero con la adición de la sílice es notable, de 160 Pa.s a 6,5 Pa.s, y la disminución del contenido en sólidos disminuye la viscosidad hasta 0,18 Pa.s. La diferencia entre  $\eta_0$  y  $\eta_{\infty}$  es menor de tres ordenes de magnitud. El comportamiento reológico de las tres suspensiones revela la homogeneidad y la buena dispersión de las tres suspensiones recién preparadas.



**Figura 82.** Curvas de viscosidad expandida de AMSr40, AMSr y A1,2 de las suspensiones recién preparadas.

**Tabla 24.** Valores de viscosidad  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  de las suspensiones AMSr, AMSr40 y A1,2 recién preparadas (0h), a las 24h y a las 48h.

	0h		24h		48h	
	$\eta_0$ (Pa s)	$\eta_\infty$ (Pa s)	$\eta_0$ (Pa s)	$\eta_\infty$ (Pa s)	$\eta_0$ (Pa s)	$\eta_\infty$ (Pa s)
<b>A1,2</b>	160,3	0,054	199,4	0,032	145,5	0,011
<b>AMSr</b>	6,30	0,010	19,39	0,018	32,3	0,023
<b>AMSr40</b>	0,18	0,008	3,17	0,008	1,211	0,0072

Al igual que el potencial zeta y los potenciales de interacción, la reología de las suspensiones recién preparadas confirma su estabilidad y Así pues, se han realizado estudios reológicos con el tiempo de envejecimiento (24 y 48 horas) para determinar la evolución de las suspensiones (figura 83). Dichas medidas se realizaron en las mismas condiciones que en el caso de las suspensiones recién preparadas. Después de 24 horas la viscosidad ha aumentado notablemente, aunque se mantiene la mayor viscosidad de la suspensión de alúmina frente a las suspensiones bimodales y la disminución de la viscosidad con la concentración de sólidos. Sin embargo, en el rango intermedio la

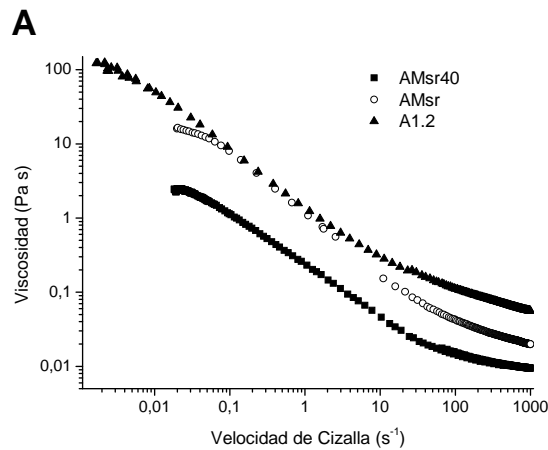
viscosidad de la suspensión AMSr es muy próxima a A1,2, lo que indica el rápido envejecimiento de dicha suspensión frente a A1,2 y AMSr40.

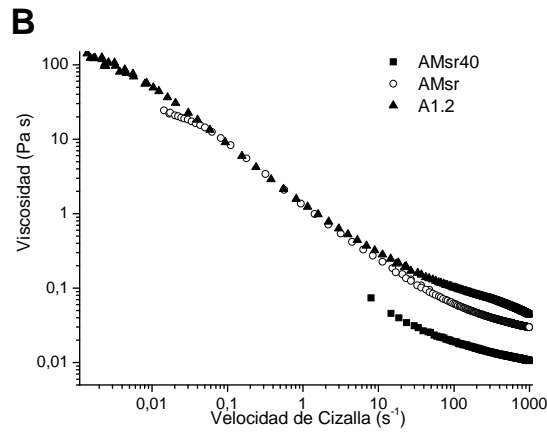
Los dos fenómenos de desestabilización más importantes son la migración de partículas (sedimentación y formación de nata “creaming”) y los fenómenos de agregación (coalescencia y floculación). Es posible estudiar ambos mediante la determinación del comportamiento frente a la sedimentación que complementa los resultados obtenidos reológicamente. La velocidad de sedimentación ( $U_s$ ) teórica se puede calcular a partir de la viscosidad empleando la ley de Stokes:

$$U_s = \frac{2 \cdot g \cdot d \cdot (\rho_p - \rho_f)}{9 \cdot \eta_f}$$

**Ec. 35**

donde  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $d$  es el tamaño medio de partícula,  $\eta_f$  es la viscosidad del fluido y  $\rho_p$  y  $\rho_f$  las densidades de la partícula y del fluido.





**Figura 83.** Curvas de viscosidad expandida de AMSr40, AMSr y A1,2 de las suspensiones a las 24 horas (a) y a las 48 (b).

La tabla 25 muestra las velocidades de sedimentación de las diferentes suspensiones. Mientras que la velocidad de sedimentación de la suspensión de alúmina prácticamente no varía la velocidad de la suspensión bimodal aumenta en un orden de magnitud, es decir, hay una gran influencia de la segunda fase de sílice en el envejecimiento de la suspensión. Dicha influencia ha sido observada en otros trabajos<sup>[136]</sup>.

La viscosidad de las suspensiones bimodales a las 48 horas disminuye (figura 83), lo cual es debido a la formación de un sedimento en el fondo del recipiente, en detrimento de la homogeneidad de la muestra y, por tanto, de la fiabilidad de la medida. La aparición del sedimento demuestra el rápido envejecimiento de la suspensión que contiene sílice coloidal.

**Tabla 25. Valores de velocidad de sedimentación de las suspensiones AMSr, AMSr40 y A1.2 recién preparada y después de 24 horas.**

Suspensión	$U_s$ (cm/s)	
	Fresca	24h
A1.2	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
AMSr	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
AMSr40	$9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Mediante el empleo de la técnica de dispersión múltiple de la luz (Multiple Light Scattering, MLS) es posible registrar la evolución de las suspensiones en reposo con el tiempo, aportando una información muy importante que complementa las medidas del potencial zeta, los potenciales de interacción y las medidas reológicas. La medida consiste en la recogida de la luz transmitida que atraviesa la muestra, así como la luz retrodispersada a lo largo de toda la muestra. Se realizaron las medidas en las tres suspensiones midiendo la luz transmitida y retrodispersada cada hora durante 48h. Debido al alto contenido en sólidos, superior a la fracción en volumen crítica ( $\phi_c$ ), la cantidad de luz transmitida es cercana a cero y, por lo tanto, se trabaja con los datos de luz retrodispersada.

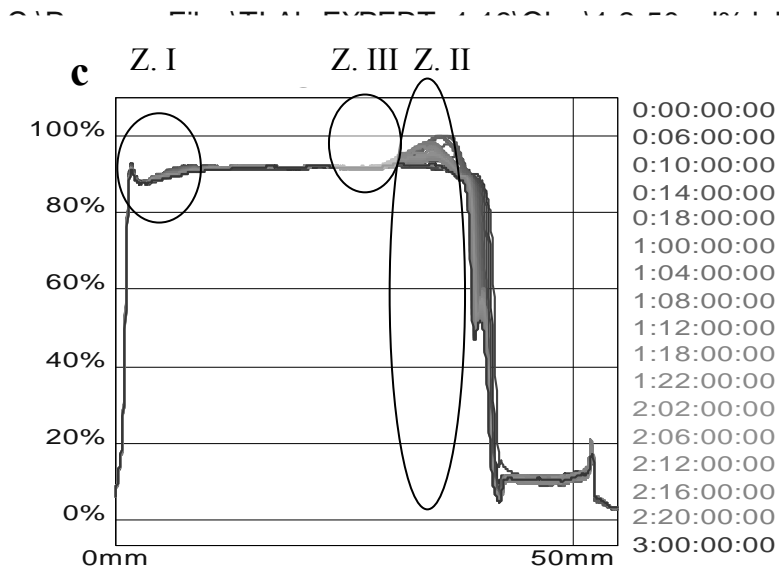
En la figura 84 se muestran la evolución de la luz retrodispersada medida a través de la celda cada hora en las tres suspensiones. En todos los casos se observan dos zonas:

Zona I – Corresponde al fondo de la celda de medida, donde hay un pequeño aumento de la retrodispersión.

Zona II – Corresponde a la parte superior de la celda. Se observa una disminución de la retrodispersión con el tiempo, apareciendo zonas de clarificación debido a la sedimentación de las partículas. En las primeras horas la clarificación es uniforme, pero después de varias horas aparece una zona de depleción que indica la formación de un frente de sedimentación.

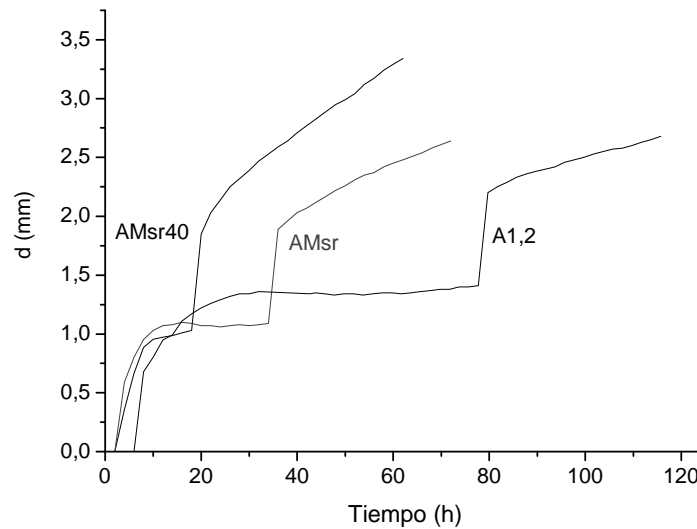






**Figura 84. Luz infrarroja retrodispersada registrada a lo largo de la muestra de las suspensiones A1,2 (a), AMSr40 (b) y AMSr (c).**

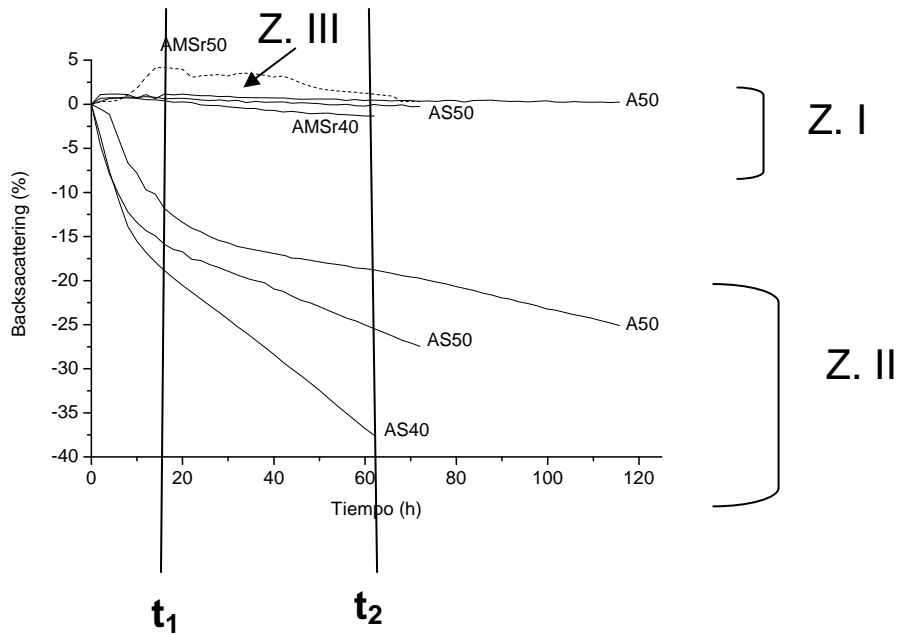
La zona más representativa para estudiar la dinámica de sedimentación es la zona II y, por lo tanto, es la zona seleccionada para realizar las curvas cinéticas. La figura 85 muestra la evolución del frente de sedimentación a lo largo de la celda con el tiempo. La apariencia de las curvas es similar con tres segmentos diferenciados: la primera parte de las curvas corresponde a un proceso típico de sedimentación y esta zona está determinada por la viscosidad inicial de la suspensión (ley de Stokes). La segunda parte está formada por la meseta, que es una zona estacionaria en la que se forma el frente de sedimentación hasta alcanzar un valor crítico a partir del cual sedimenta rápidamente. El periodo estacionario está relacionado con la estabilidad de la suspensión. El salto de la sedimentación del frente tiene lugar a 18, 35 y 78 horas en la suspensiones AMSr40, AMSr y A1.2, estos datos concuerdan con los valores calculados con la ley de Stokes (tabla 25). La velocidad de sedimentación en la tercera parte de la curva es similar en las tres suspensiones.



**Figura 85. Cinéticas de sedimentación de las suspensiones A1.2, AMSr40 y AMSr.**

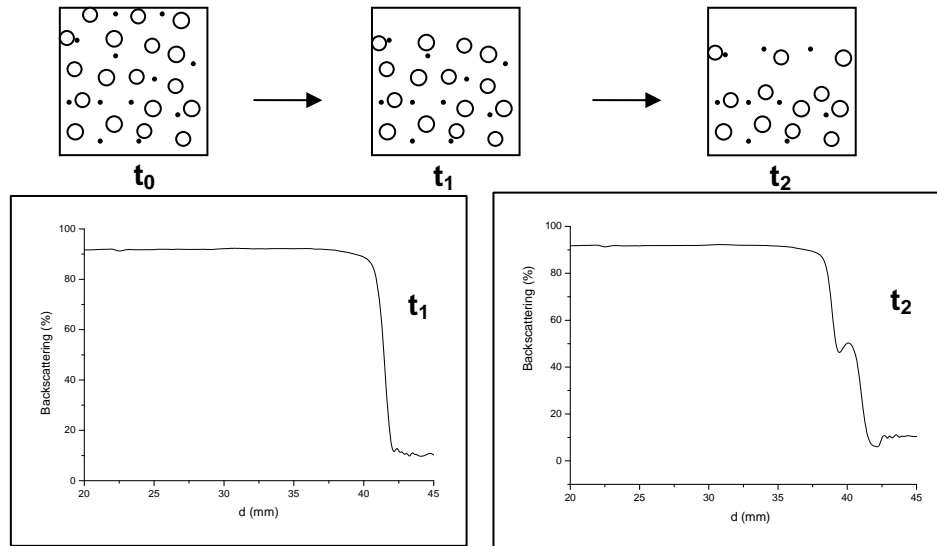
En la figura 86 se muestra la evolución de la luz retrodispersada con el tiempo en las tres zonas características de la celda. En el fondo de la celda (zona I), la retrodispersión permanece constante, es decir, no se aprecia ningún fenómeno de migración o agregación de las partículas. En la zona II se distinguen dos partes diferenciadas unidas por una zona de transición. En la primera parte se observa una disminución constante de la retrodispersión para las tres suspensiones, sin embargo la pendiente de las curvas es diferente siendo menor para la suspensión A1.2, lo que indica una menor velocidad de sedimentación. En la parte final de la curva la velocidad de sedimentación disminuye en los tres casos de manera similar. La zona de transición entre ambos segmentos de la curva corresponde a la formación del frente de sedimentación. En los tres casos aparece en primer lugar la sedimentación de las partículas con una velocidad constante hasta la formación del frente de sedimentación, después la sedimentación con el frente es mucho más lenta. En el caso de la suspensión AMSr aparece un aumento de la retrodispersión en

la zona II, es decir, se produce una acumulación de partículas justo debajo del frente de sedimentación.



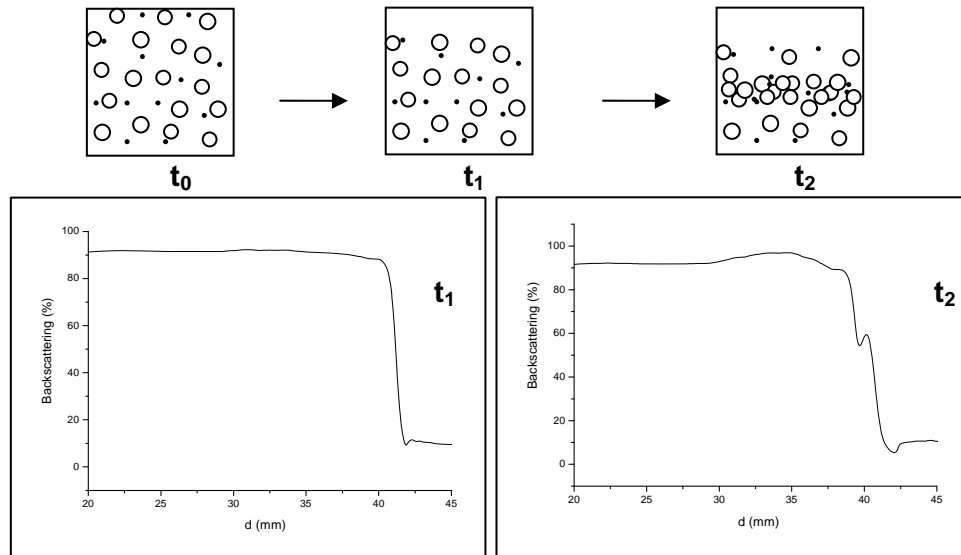
**Figura 86. Evolución de la luz retrodispersada con el tiempo.**

La figura 87 muestra una representación esquemática de la evolución de las suspensiones A1.2 y AMSr40 en tres tiempos diferentes;  $t_0$  donde la suspensión recién preparada es homogénea y las partículas están perfectamente dispersas,  $t_1$  donde la velocidad de sedimentación es rápida, clarificándose la parte superior de la suspensión, y  $t_2$ , que corresponde a la parte final del proceso, donde se ha formado el frente de sedimentación y la velocidad de sedimentación es menor. Ambas suspensiones, como se ha visto a lo largo de la discusión, tienen un comportamiento semejante.



**Figura 87. Representación esquemática del comportamiento de desestabilización de las partículas en las suspensiones A1.2 y AMSr40.**

Sin embargo, la suspensión AMSr, debido a su alto contenido en sólidos y a la presencia de la segunda fase de sílice coloidal, presenta un comportamiento ligeramente distinto (figura 88). En los tiempos  $t_0$  y  $t_1$  su comportamiento es similar a los casos anteriores, partiendo de la suspensión perfectamente dispersa ( $t_0$ ) comienza la sedimentación de las partículas apareciendo el sobrenadante en la parte superior de la celda ( $t_1$ ); la diferencia surge en el ultimo paso ( $t_2$ ), donde se puede distinguir una zona de acumulación de partículas debajo del frente de sedimentación.



**Figura 88. Representación esquemática del comportamiento de desestabilización de las partículas en la suspensión AMSr.**

En resumen, en este apartado se ha determinado la influencia de la segunda fase de sílice y del contenido en sólidos en la cinética de envejecimiento de las suspensiones. No obstante, la suspensión bimodal alúmina – sílice, al igual que las suspensiones alúmina – mullita, presenta una buena dispersión y homogeneidad de las partículas para su posterior conformado.

## 2.4. CONSOLIDACIÓN Y CARACTERIZACIÓN EN VERDE

En apartados precedentes se ha descrito la preparación de suspensiones concentradas, homogéneas y estables de alúmina – mullita y alúmina – sílice empleando polvos de mullita comercial, Mc1 y Mc2, y mullitas sintetizadas por heterocoagulación y combustión, MHc y MCB, respectivamente. En todas las rutas se han mezclado los componentes con el fin de obtener un material final de alúmina – mullita (90/10 % en vol.). En este apartado del trabajo se describe el conformado de las piezas en verde de alúmina – mullita y alúmina – sílice mediante colaje en molde de escayola, que ha permitido obtener 5 materiales finales provenientes de las 4 rutas desarrolladas:

- Ruta comercial (AMc1 y AMc2). Materiales de alúmina – mullita, utilizando ambos polvos de mullita comercial.
- Ruta sintética de combustión (AMCb). Material de alúmina – mullita en el cual la mullita ha sido sintetizada mediante la vía de combustión.
- Ruta sintética de heterocoagulación (AMHc). Material de alúmina – mullita donde la mullita se ha sintetizado mediante heterocoagulación.
- Ruta de sinterización reactiva (AMSr). Material alúmina – sílice que reacciona mediante sinterización reactiva formando la fase mullita in situ.

### 2.4.1. Densidad en verde

En la tabla 26 se muestran las densidades de los compactos en verde obtenidos después de la filtración de las suspensiones en los moldes y tras 48 h de secado. La densidad relativa se calcula tomando como valores teóricos de las fases:  $\rho_{\text{alúmina}} = 3,99 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{sílice}} = 2,50 \text{ g/cm}^3$  y  $\rho_{\text{mullita}} = 3,16 \text{ g/cm}^3$ . Se observa una menor densidad de los compactos que contienen mullita comercial, aunque todos los materiales tienen unas densidades similares y acordes a los datos publicados anteriormente<sup>[5]</sup>. Los valores de densidades en

torno al 60% de la teórica confirman la eficacia del colaje en molde de escayola como un adecuado de conformado.

**Tabla 26. Valores de densidad absoluta ( $\rho$ ) y densidad relativa (% de la densidad teórica) de los materiales sinterizados.**

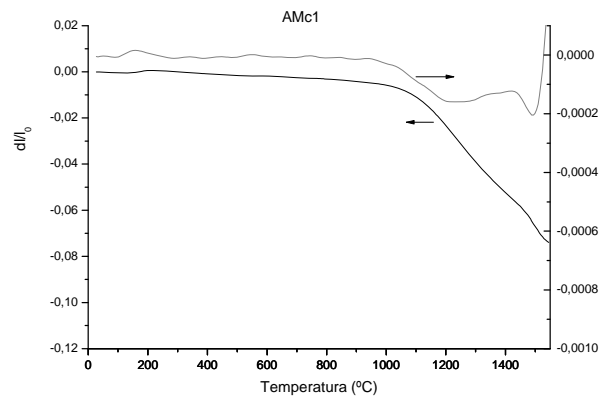
<b>Material</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>% <math>\rho_{teórica}</math></b>
<b>AMc1</b>	2.36	60
<b>AMc2</b>	2.30	59
<b>AMCb</b>	2.39	61
<b>AMHc</b>	2.40	62
<b>AMSr</b>	2.40	62

#### 2.4.2. Sinterización dinámica

Se ha llevado a cabo un estudio de sinterización dinámica de los materiales en verde que permite la determinación de los procesos involucrados en la sinterización y, de este modo, optimizar el tratamiento térmico para cada uno de los compactos.

En la figura 89 se muestra la curva de contracción lineal, registrada mediante dilatometría, del material alúmina – mullita Mc1. En la misma gráfica se representa también la derivada de la contracción. Prácticamente no hay contracción hasta 950°C donde comienza la densificación, la cual transcurre entre 950-1200°C con una contracción del 5 %. En torno a 1250°C se produce una disminución de la velocidad de sinterización hasta 1440°C debido a la formación de la mullita, ya que como se ha observado en la figura 61 la mullita comercial Mc1 tiene una baja cristalinidad y, por lo tanto, aún no ha terminado de reaccionar. La formación de la mullita lleva asociada una expansión del 8% que provoca el retardo que se observa en la curva de sinterización.

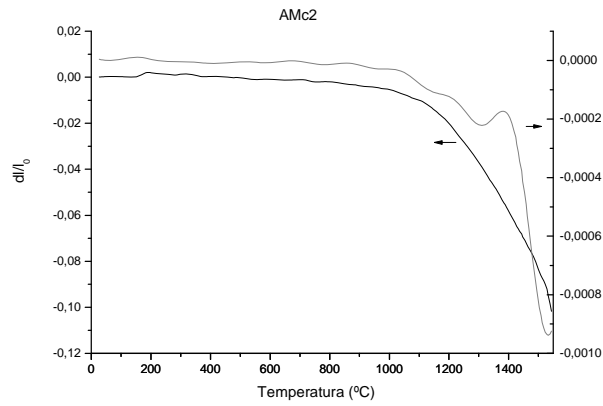
Posteriormente, a temperaturas superiores a 1440°C, continúa la densificación del compacto.



**Figura 89. Curvas de sinterización dinámica del compacto AMc1 tratado hasta 1550°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.**

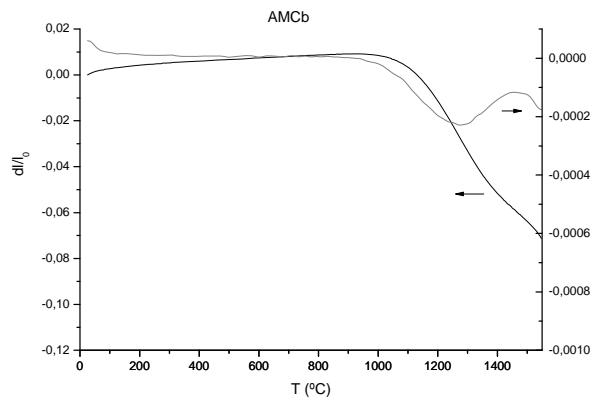
La curva de sinterización del compacto de alúmina – mullita Mc2 presenta diferencias frente a la del material AMc1 (figura 90). La sinterización del material comienza alrededor de los 1000°C al igual que en el caso anterior. Sin embargo, se pueden apreciar dos zonas en las cuales la densificación se ve frenada, la primera entre los 1130°C y 1240°C y la segunda entre 1350°C y 1430°C. Ambas zonas de expansión dentro de la densificación se deben a la formación de la mullita. El primer rango de temperaturas corresponde a la formación de la mullita primaria o tetragonal en las rutas de síntesis que permiten un contacto muy íntimo de los óxidos, como el spray- pirolisis<sup>[148,149]</sup> o los métodos sol - gel<sup>[64]</sup>. En dichas rutas, además, se observa la formación de la mullita a temperaturas superiores, 1100-1300°C. La contracción total experimentada durante el tratamiento térmico ha sido cercana al 10.5%, si bien en este caso tampoco se ha alcanzado un límite de contracción y, por lo tanto, no se ha logrado un nivel máximo de densificación.





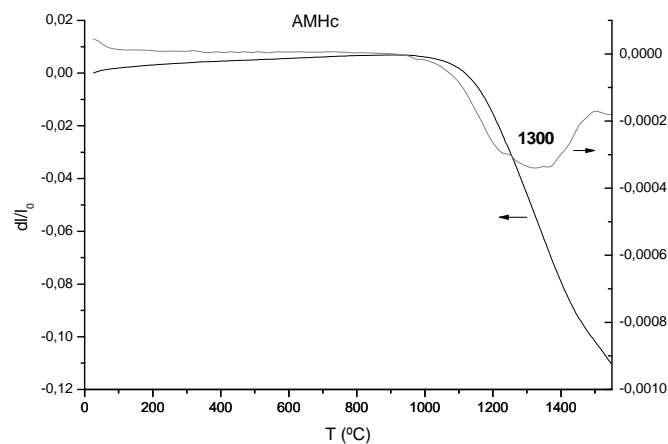
**Figura 90. Curvas de sinterización dinámica del compacto AMc2 tratado hasta 1550°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.**

En la figura 91 se observan las curvas correspondientes a la contracción y su derivada de la pieza obtenida en la ruta sintética de combustión. La densificación del compacto comienza a ~1000°C y se frena a partir de 1350°C debido a la reacción en estado sólido de la sílice y la alúmina remanentes de la síntesis por combustión. La contracción total es del 5%, y tampoco se alcanza la máxima densificación.



**Figura 91. Curvas de sinterización dinámica del compacto AMCb tratado hasta 1550°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.**

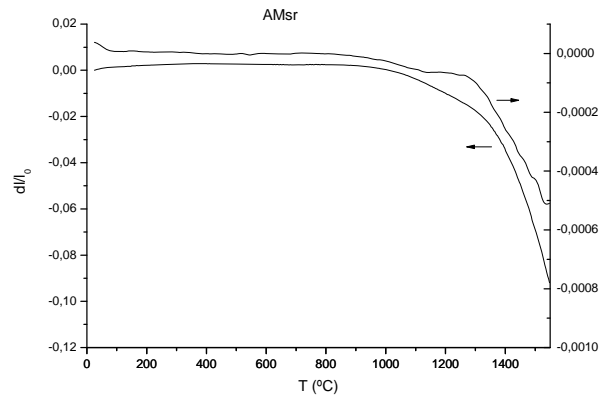
El comportamiento del material formado por mullita sintetizada por heterocoagulación es semejante al obtenido mediante la ruta de combustión. Como se observó en los difractogramas de Rayos X (figura 61), hay un exceso de sílice en la fase cristobalita, la cual reacciona con la matriz de alúmina del compacto retardando la densificación del material a partir de 1450°C (figura 92). Las diferentes temperaturas de formación de la mullita en los distintos materiales depende del grado de homogeneidad de los mismos<sup>[74,128]</sup>. En la síntesis por combustión la sílice y la alúmina que no han reaccionado en la síntesis están íntimamente mezclados, lo que hace que la formación de mullita comience a temperaturas inferiores que en la heterocoagulación, donde reacciona el exceso de sílice presente con las partículas de alúmina que se introducen en la preparación de la suspensión.



**Figura 92. Curvas de sinterización dinámica del compacto AMHc tratado hasta 1550°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.**

En los materiales de sinterización reactiva dos o más reactivos sinterizan y reaccionan durante el tratamiento térmico, siendo posible el control de ambos fenómenos<sup>[150]</sup>. Con el fin de obtener materiales densos con un tamaño de grano pequeño es necesario favorecer

la densificación frente a la síntesis del compuesto<sup>[150]</sup>. En la contracción lineal del compacto de alúmina – sílice se observa que prácticamente cuando empieza la densificación (1000°C) se produce el retardo característico de la formación de la mullita. En este caso la etapa de retardo abarca desde 1100 a 1300°C, continuando después la densificación hasta alcanzar una contracción del 9% a 1550°C. Para favorecer la sinterización del compacto controlando el crecimiento de grano y su densidad, sería necesario favorecer la densificación a partir de 1300°C<sup>[136]</sup>.



**Figura 93. Curvas de sinterización dinámica del compacto AMSr tratado hasta 1550°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.**

De las distintas rutas desarrolladas se han preparado esencialmente dos tipos de compactos en verde; los materiales alúmina – mullita y los de alúmina – sílice. Los materiales que contienen mullita se han tratado hasta 1550°C/1h, ya que dicha temperatura permite la eliminación de la porosidad sin un crecimiento irregular de los granos, mientras que mayores temperaturas aumentan notablemente el tamaño de los mismos<sup>[151]</sup>.

Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, en la sinterización reactiva es necesario favorecer la densificación del compacto frente a la reacción de formación de la mullita para conseguir una microestructura densa y sin crecimiento de grano excesivo. Por todo ello, se podría favorecer la sinterización mediante la introducción de un palier a temperatura constante durante la etapa de densificación. Se ha comprobado la eficacia de un palier de 1h a 1350°C<sup>[136]</sup> en materiales de alúmina – sílice similares a los desarrollados en esta tesis.

## 2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS SINTERIZADOS

A partir de los resultados obtenidos en el apartado anterior los compactos en verde se sinterizaron empleando dos tratamientos térmicos:

- 1550°C/2h. Los cinco materiales de alúmina – mullita considerados se sinterizan con una velocidad de 5°C/min hasta 1550°C, donde se mantiene la temperatura durante dos horas. La velocidad de bajada es de 5°C/min hasta 1200°C, donde se reduce hasta 2°C/min. Dicha reducción previene el agrietamiento de los materiales, ya que durante el enfriamiento continúa la contracción.
- 1350°C/1h-1550°C/2h, denominado m. El compacto de alúmina – sílice es tratado, además, con un ciclo en el que se introduce un palier a 1350°C durante una hora para favorecer la densificación del material. Las velocidades de bajada y subida son las mismas que en el ciclo anterior.

### 2.5.1. Densidades sinterizadas

En la tabla 27 se muestran los valores de densidad de los materiales sinterizados. En la muestra de sinterización reactiva aparecen dos valores correspondientes a cada uno de los ciclos térmicos, AMSr con el ciclo 1550°C/2h y AMSrm con la introducción de un palier a 1350°C/1h. Destaca la baja densidad de la muestra AMc2 frente al resto de los valores, considerablemente mayores y bastante similares entre sí. La densidad más alta se obtiene para el compuesto AMCb. No se observan diferencias en la densidad del material de sinterización reactiva con los dos tratamientos térmicos.

Las densidades obtenidas, exceptuando la del material AMc2, son más elevadas que las obtenidas por Moreno y col.<sup>[5]</sup> en materiales similares tratados a 1600°C obtenidas por colaje a partir de polvos de mullita y alúmina comerciales.

**Tabla 27. Valores de densidad absoluta ( $\rho$ ) y densidad relativa (% de la densidad teórica) de los materiales sinterizados.**

<b>Material</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho_{rel}</math> (% DDT)</b>
<b>AMc1</b>	3.81	98
<b>AMc2</b>	3.59	92
<b>AMCb</b>	3.87	99
<b>AMHc</b>	3.77	97
<b>AMSr</b>	3.79	97
<b>AMSrm</b>	3.78	97

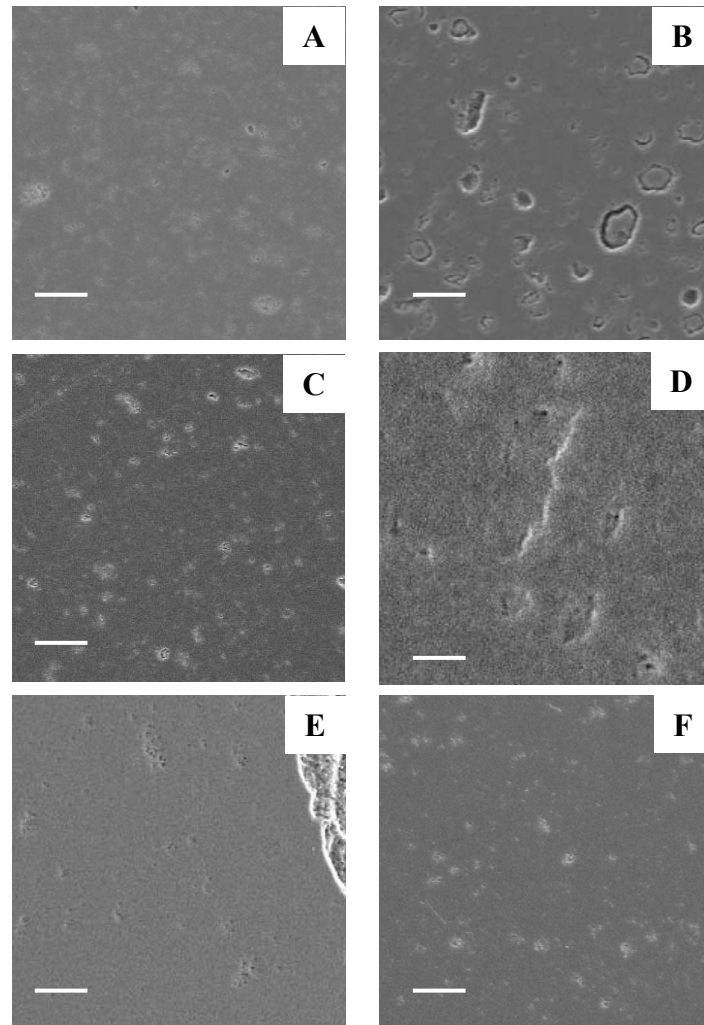
### 2.5.2. Microestructura

En la figura 94 se muestran las microestructuras generales de los diferentes materiales obtenidos. Únicamente se observan diferencias significativas en los materiales AMc2 y AMHc (B y D respectivamente). La apariencia de las microestructuras está en concordancia con las densidades medidas mediante inmersión.

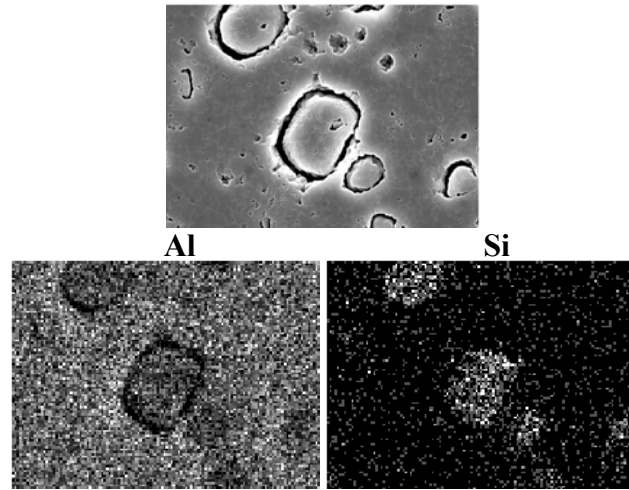
La microestructura de AMc2 (B) presenta zonas bien diferenciadas que sugieren que ha habido un fenómeno de sinterización diferencial. Para estudiarlo se realizó un análisis de elementos por EDS donde se demuestra que dichas zonas se corresponden con la fase mullita, lo cual se puede explicar teniendo en cuenta que los aglomerados formados por nanopartículas del polvo comercial Mc2 contraen más que la matriz de mullita, formando huecos alrededor de los mismos (figura 95).

En el material AMHc se intuyen zonas más oscuras que podrían corresponder con zonas de aglomerados de mullita. En la figura 96 se muestra el resultado del barrido de los

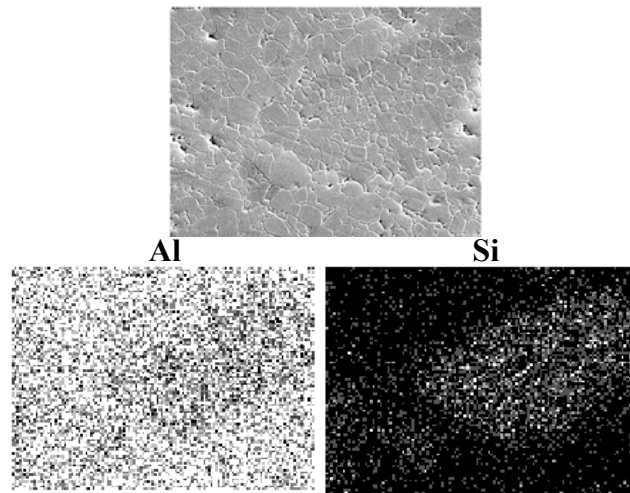
elementos efectuado por EDS que confirma que los aglomerados de tono ligeramente más oscuro corresponden a zonas de mullita.



**Figura 94. Micrografías obtenidas por MEB-EC de los materiales AMc1 (A), AMc2 (B), AMCb (C), AMHc (D), AMSr (E) y AMSrm (F). La barra corresponde a 20 μm.**



**Figura 95.** Mapa de elementos analizada por EDS del material AMc2

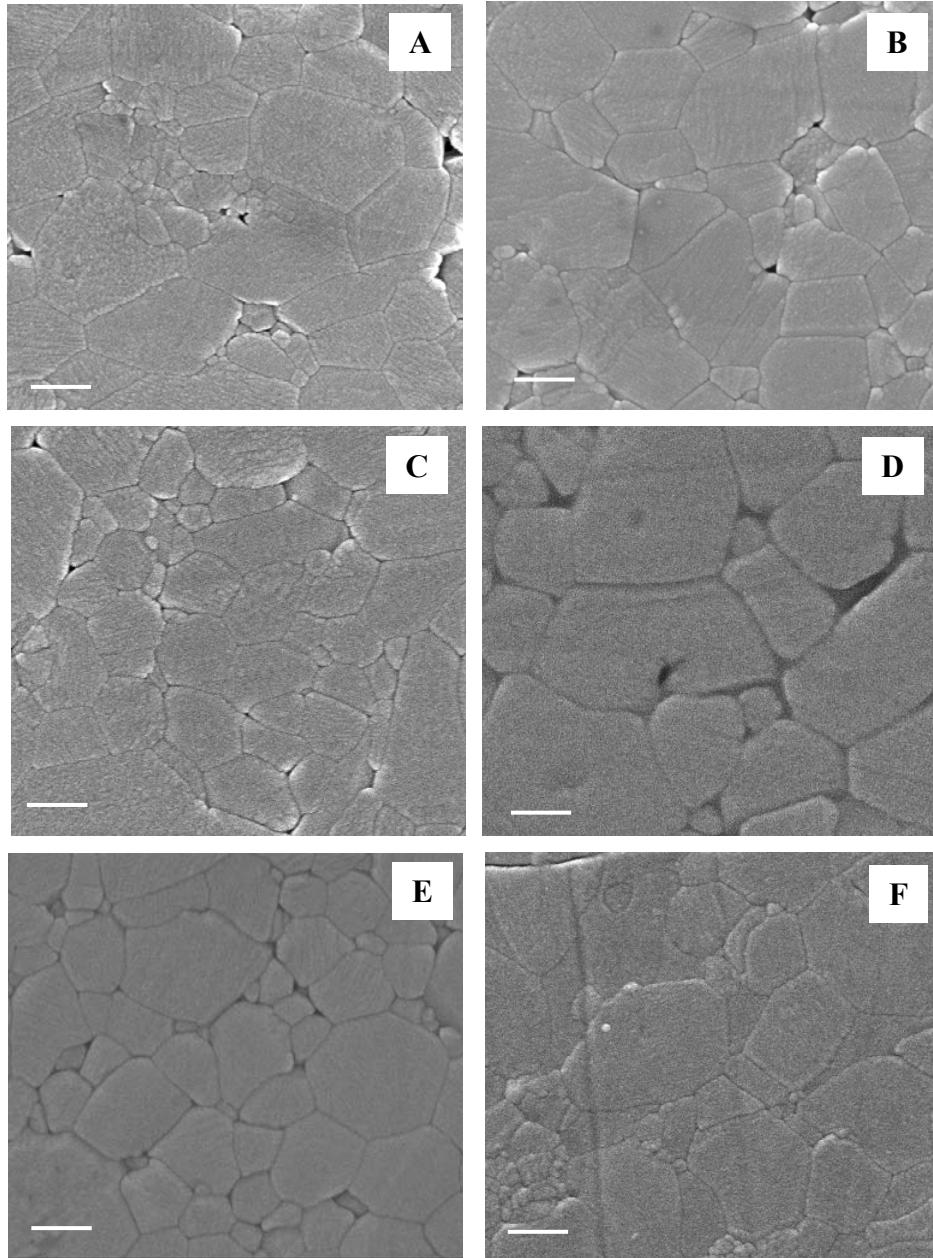


**Figura 96.** Mapa de elementos analizada por EDS del material AMHc



En la figura 97 se muestra la microestructura de los materiales atacados térmicamente, y en la tabla 28 se muestra el tamaño medio y el área de los granos. No es posible diferenciar las partículas de alúmina de las de sílice debido a que tienen una densidad muy próxima. En todos los casos se observa una microestructura compacta sin crecimiento excesivo de grano, ya que la adición de la segunda fase, tanto de mullita como de sílice, impide el crecimiento exagerado de grano de la matriz de alúmina. En trabajos anteriores se ha descrito la obtención de materiales monolíticos y materiales compuestos de la misma alúmina que la empleada en esta tesis en los que se muestra que el tamaño de grano de la alúmina alcanza valores de  $3.5 \mu\text{m}^{[140]}$ .

Los materiales AMCb, AMSr y AMSrm presentan un tamaño medio de grano inferior. Sin embargo, en la microestructura del material obtenido por sinterización reactiva se aprecian un número mayor de partículas pequeñas, que posiblemente corresponde a la mullita formada in situ.



**Figura 97. Microestructuras de los materiales AMc1 (A), AMc2 (B), AMCb (C), AMHc (D), AMSr (E) y AMSrm (F) obtenidas por MEB-EC. La barra corresponde a 400 nm.**

**Tabla 28. Tamaño medio y área de grano de los materiales alúmina – mullita.**

<b>Material</b>	<b>G(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>A(<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>
<b>AMc1</b>	0.31	0.52
<b>AMc2</b>	0.31	0.52
<b>AMCb</b>	0.16	0.38
<b>AMHc</b>	0.31	0.51
<b>AMSr</b>	0.17	0.38
<b>AMSrm</b>	0.17	0.38

Recapitulando, el análisis de la microestructura de los materiales sinterizados ha revelado que tanto AMc2 como AMHc, presentan grandes aglomerados de mullita y por tanto, sería necesario llevar a cabo una molienda de los polvos de mullita con el objetivo de mejorar la microestructura. El resto de los materiales presentan una microestructura homogénea con un tamaño de grano controlado, obteniéndose mayores diámetros en el compacto AMc1. No se observan diferencias significativas entre los diferentes materiales de sinterización reactiva, ni en la microestructura ni en la densidad en verde.

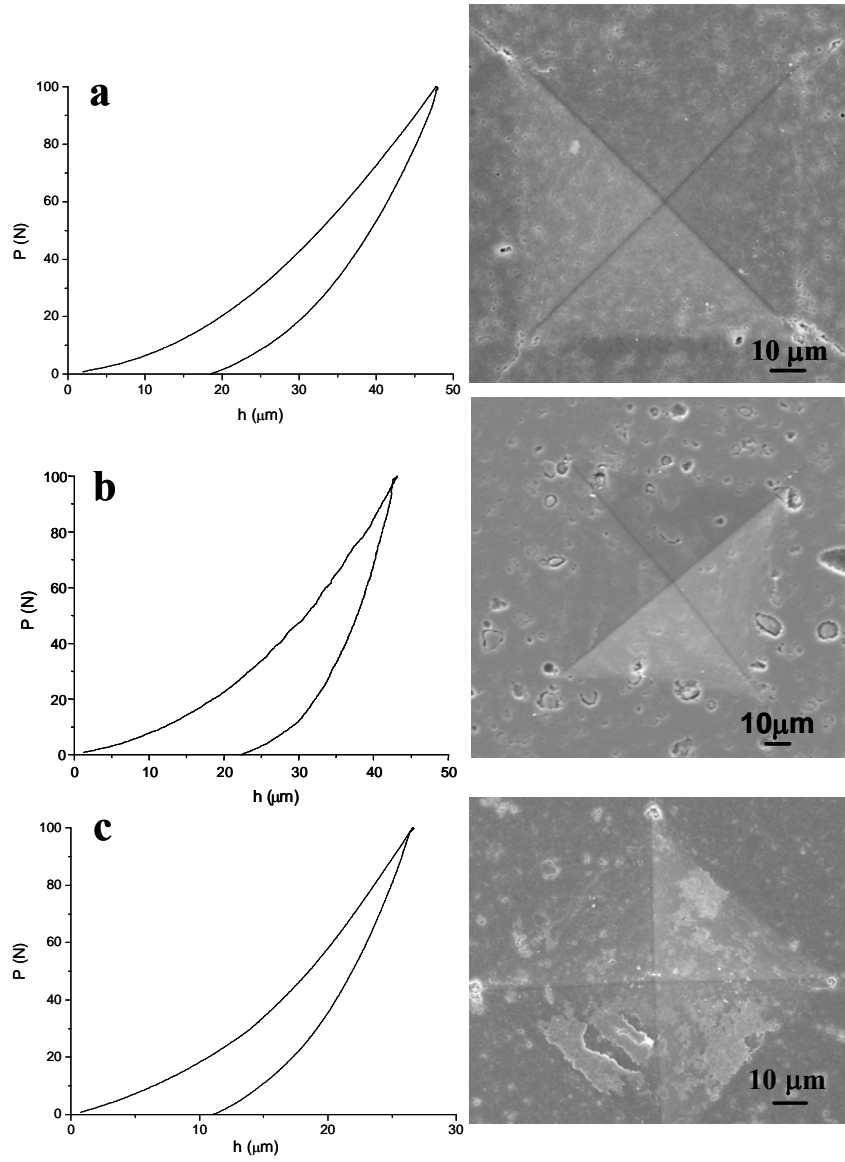
### **2.5.3. Comportamiento Mecánico**

El comportamiento mecánico de los materiales compuestos sinterizados obtenidos en esta tesis se evaluó empleando técnicas de indentación instrumentada que permiten el estudio de materiales frágiles empleando un tamaño de probeta pequeño, además de proporcionar un método indirecto de determinación de la tenacidad. Con este tipo de técnicas se analiza el comportamiento de los materiales bajo cargas localizadas, tales como las que actúan en

los procesos de desgaste en las aplicaciones estructurales para las cuales se proponen los materiales nanoestructurados.

En primer lugar se realizaron los ensayos de indentación Vickers, en los que se emplea una punta que tiene geometría piramidal. El análisis del tamaño de huella formada por el indentador, y la curva carga-penetración permiten calcular evaluar la dureza y el módulo de elasticidad aparente de los materiales<sup>[140,141]</sup>.

En la figura 98 se muestran las microfotografías de las huellas de indentación y de las curvas registradas de carga-penetración característica. Las características cuantitativas correspondientes a las huellas se recogen en la tabla 29, así como los valores de dureza ( $H_v$ ). Los valores calculados,  $H_v$ , para los materiales compuestos alúmina-mullita son menores a los recogidos en la bibliografía<sup>[5]</sup>. Los valores mayores se obtuvieron en los materiales AMHc, AMSr y AMSrm.



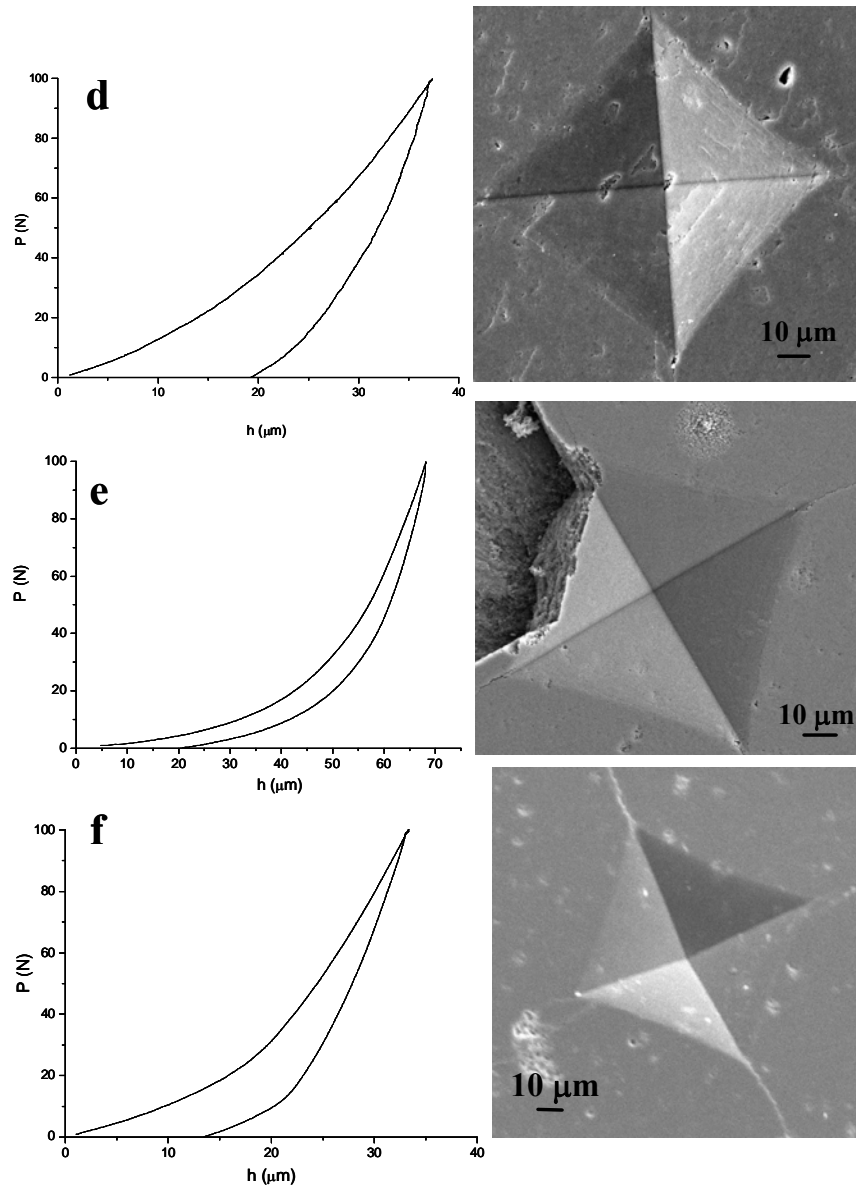


Figura 98. Curvas carga-penetración y huellas características de las indentaciones Vickers en los materiales AMc1 (a), AMc2 (b), AMCb (c), AMHc (d), AMSr (e) y AMSrm (f).

**Tabla 29. Parámetros geométricos de las indentaciones (100N), dureza Vickers y tenacidad de los compactos sinterizados.**

	<b>2a (μm)</b>	<b>2c (μm)</b>	<b>H<sub>v</sub> (GPa)</b>	<b>K<sub>c</sub>(MPa/m<sup>1/2</sup>)</b>
<b>AMc1</b>	120 ±4	359 ±4	13 ±0,5	3,4
<b>AMc2</b>	133 ±4	376 ±4	10 ±0,5	3,3
<b>AMCb</b>	123 ±4	471 ±4	12 ±0,5	2,3
<b>AMHc</b>	113 ±4	444 ±4	14 ±0,5	2,4
<b>AMSr</b>	113 ±4	401 ±4	14 ±0,5	2,8
<b>AMSrm</b>	114 ±4	297 ±4	14 ±0,5	4,4

Con el objeto de calcular la tenacidad de los materiales, así como para tener un término de comparación para los valores del módulo de elasticidad determinados, se calculó el E de los materiales. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 30 junto con los del módulo de elasticidad calculado a partir de la pendiente durante la descarga y el área de las huellas de indentación. En todos los casos los valores locales determinados mediante indentación son significativamente menores que los valores correspondientes al material masivo. Dicha diferencia se puede deber a la porosidad del material, pero no es posible relacionar los valores obtenidos de  $E_{med}/E_{cal}$  con la porosidad de los materiales. Por lo tanto, el factor determinante debe ser el microagrietamiento que se produce debajo de la punta de indentación debido a la formación de tensiones residuales.

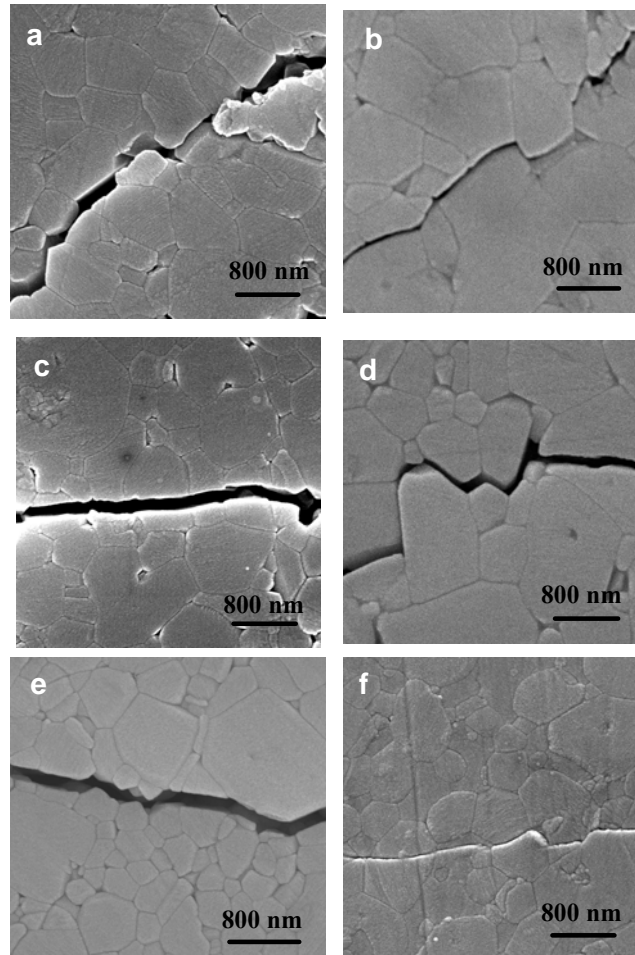
**Tabla 30. Valores del módulo de elasticidad calculado ( $E_{cal}$ ), del módulo de elasticidad medido ( $E_{med}$ ) y de la relación entre ambos.**

	<b><math>E_{med}</math> (GPa)</b>	<b><math>E_{cal}</math> (GPa)</b>	<b><math>E_{med}/E_{cal}</math></b>
<b>AMc1</b>	81 ±4	331 ±4	0,24
<b>AMc2</b>	70 ±4	353 ±4	0,24
<b>AMCb</b>	113 ±4	287 ±4	0,34
<b>AMHc</b>	89 ±4	342 ±4	0,25
<b>AMSr</b>	97 ±4	342 ±4	0,27
<b>AMSrm</b>	109 ±4	342 ±4	0,31

Utilizando los valores de  $E_{cal}$  recogidos en la tabla 30 se calcularon los valores de  $K_{c_{aparente}}$  recogidos en la tabla 29. Existe una diferencia significativa entre el valor obtenido para el material AMSrm, que presenta un valor incluso superior al obtenido para un material de alúmina-mullita (90/10 v/v) con tamaño de grano micrométrico y el resto de los materiales. En particular, AMCb y AMHc presentan valores significativamente inferiores.

En las microfotografías de la figura 99 se muestra la evolución de la grieta en los diferentes materiales. Se puede apreciar que los materiales formados por mullita comercial, AMc1 y AMc2, y por mullita sintetizada por heterocoagulación (AMHc) presentan fractura mixta, en donde el avance de la grieta se produce de forma tanto inter como transgranular, mientras que los materiales AMSr, AMSrm y AMCb presentan preferentemente fractura transgranular. La forma de fractura viene determinada por la estructura cristalina, las características del borde de grano y las tensiones residuales presentes en el material que dirigen la grieta hacia los bordes de grano o hacia los granos, propagándose la grieta bordeando los granos, intergranular, o atravesándolos, transgranular.



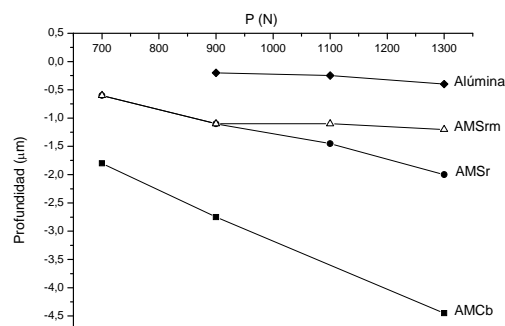


**Figura 99. Microfotografías que muestran la propagación de la grieta formada por indentación de los materiales; AMc1 (a), AMc2 (b), AMCb (c), AMHc (d), AMSr (e) y AMSrm (f).**

Se realizaron indentaciones con punta esférica de los materiales seleccionados; AMCb, AMSr, AMSrm y se compararon con un material de alúmina de referencia. En primer lugar se realizaron indentaciones esféricas con distintas cargas; 700N, 900N, 1100N y 1300N y posteriormente se determinaron las perfilometrías de las indentaciones (figura 30). Los materiales obtenidos por sinterización reactiva se comportan de manera similar produciéndose hundimiento del material a cargas superiores a 700N. Sin embargo, en el

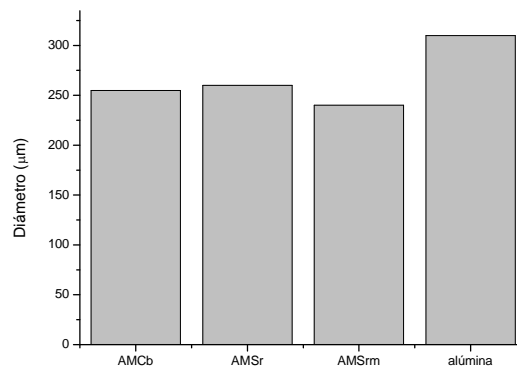
material AMCb se produce un hundimiento considerable desde los 700N. El comportamiento de la alúmina es muy diferente al de los materiales compuestos, para cargas de 700N se produce la recuperación del material no apreciándose la formación de la huella de indentación. A valores de carga mayores se produce la formación de la huella, siempre menos profunda que en el caso de los materiales compuestos.

En la figura 100 se muestran las profundidades de las huellas de indentación a diferentes cargas para los materiales compuestos; AMCb, AMSr y AMSrm y la alúmina. Se observa cómo las huellas de indentación de los materiales compuestos son mayores que para la alúmina. La mayor profundidad de las huellas se alcanza en las muestras AMCb, que es el material compuesto que tiene menor porosidad, por lo que se puede descartar una influencia de la porosidad en la profundidad de las huellas de indentación. Los materiales preparados mediante sinterización reactiva se comportan de manera similar a cargas bajas, 700 y 900 N, obteniéndose menores valores de profundidad para AMSrm a cargas altas.



**Figura 100.** Evolución de la profundidad de la huella indentada a diferentes cargas para los materiales AMCb, AMSr, AMSrm y la alúmina.

En la figura 101 se muestran los diámetros de las huellas indentadas para los cuatro materiales. Al contrario que en el caso de la profundidad de la grieta, el mayor diámetro se obtiene para la alúmina frente a los materiales compuestos. El menor diámetro se obtiene para el material AMSrm.

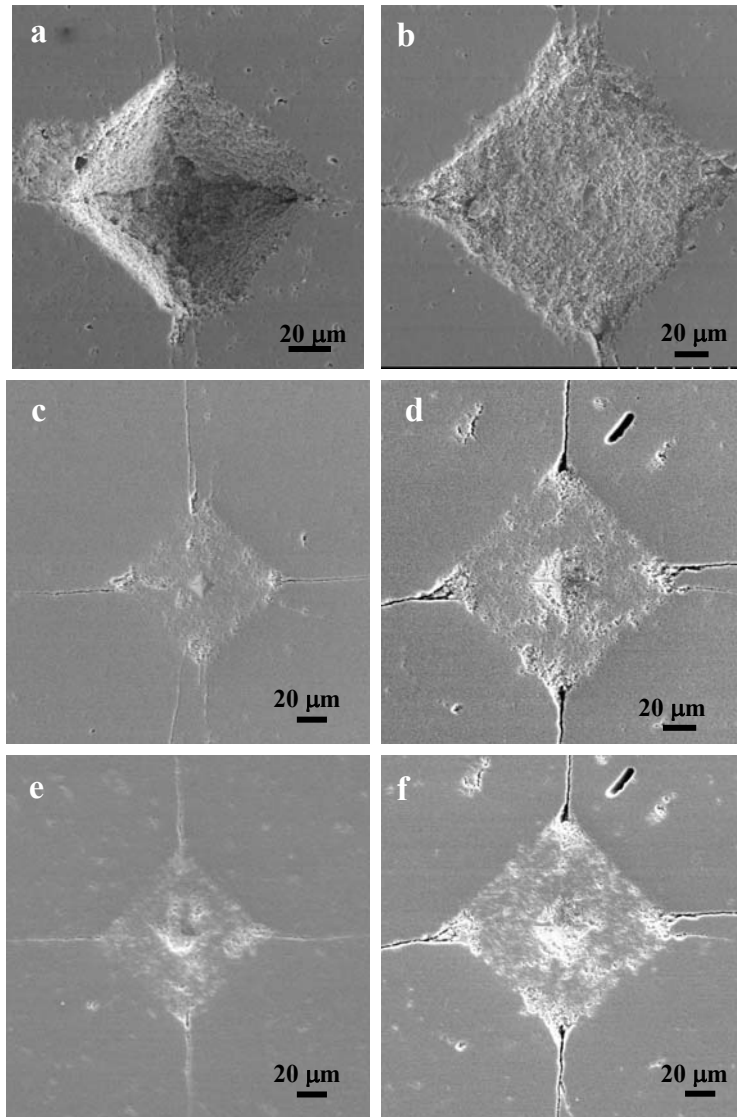


**Figura 101. Diámetro de la huella indentada para los materiales compuestos y la alúmina a 1100N.**

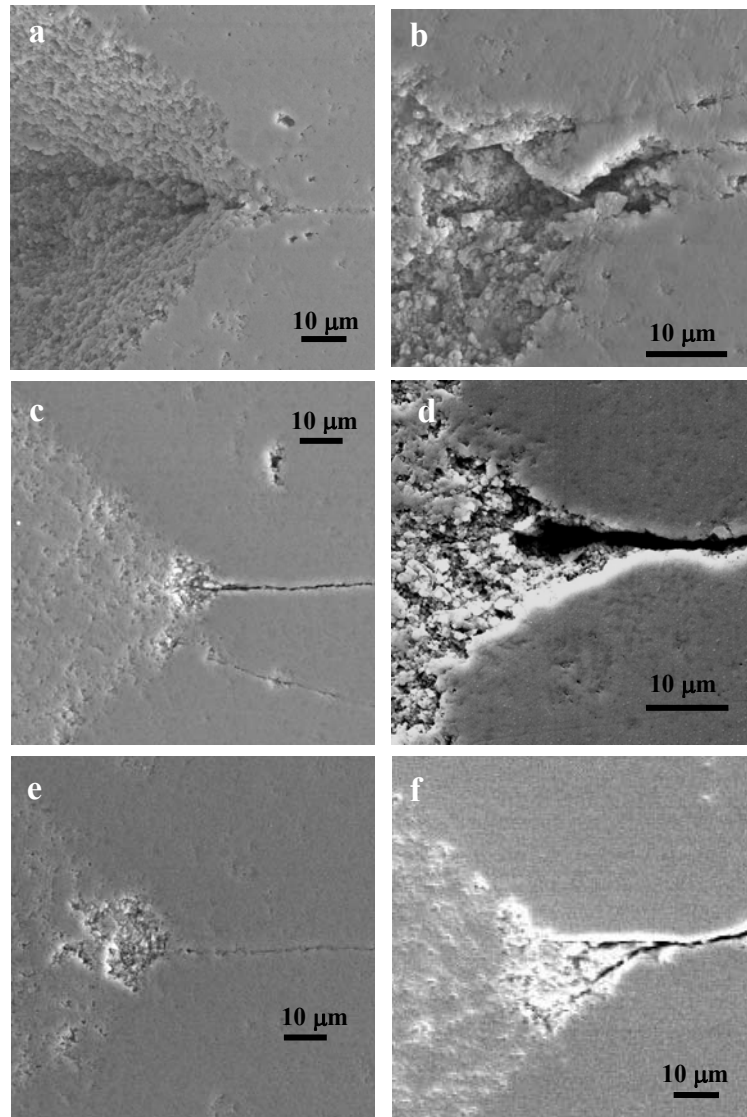
En base a estos resultados se observa que los materiales compuestos alúmina-mullita sufren un daño por contacto mayor en profundidad, es decir, debajo de la zona de indentación, que longitudinalmente.

Con el objetivo de estudiar el efecto del daño por contacto y la evolución de las grietas se pulieron las muestras AMCb, AMSr y AMSrm a las que se les realizaron indentaciones a 100N y 200N. En la figura 102 se muestran las microfotografías de las muestras indentadas, observándose una zona con un daño elevado localizado debajo de la indentación, en profundidad. Al realizarse las indentaciones Vickers se produce un microagrietamiento en la zona similar al que se produce en materiales sujetos a contacto Hertziano. Dicho microagrietamiento hace que la zona inferior a la indentación sufra un alto daño<sup>[152]</sup>. La característica más destacable de la morfología de las indentaciones mostradas en la

figura 103 es la falta de conexión entre las grietas radiales y los vértices de las indentaciones. Esta morfología es característica de las grietas tipo Palmqvist, que se desarrollan en materiales en los que la zona de deformación plástica producida debajo de la punta del indentador impide la propagación de grietas semicirculares. Sometidos a cargas localizadas, la deformación da lugar a la formación de una zona de daño difuso muy localizado debajo de la zona de aplicación de la carga. Esto explicaría los valores de  $K_{Ic}$  que no depende de la fractura.



**Figura 102.** Microfotografías de los materiales AMCb (a,b), AMSr (c,d) y AMSrm (e,f) con indentaciones con carga de 100N (a,c,e) y 200N (b,d,f).



**Figura 103.** Microfotografías de los materiales AMCb (a,b), AMSr (c,d) y AMSrm (e,f) de las indentaciones con carga de 100N.

En conclusión, los materiales compuestos de alúmina-mullita AMCb, AMSr y AMSrm que presentan la mayor homogeneidad microestructural tienen una dureza menor que la determinada en otros trabajos. Por lo tanto, se produce un daño muy localizado en la zona de la indentación que prácticamente no se propaga al resto del material.

## **V. CONCLUSIONES**



Conclusiones \_\_\_\_\_

En este trabajo se han llevado a cabo **todas las etapas involucradas** en la preparación de un material de alúmina-mullita desde la síntesis de los polvos cerámicos de mullita, cuando ha sido necesario, hasta la caracterización final de los materiales compuestos, pasando por el conformado coloidal y la sinterización.

Se han preparado **6 materiales** diferentes de **alúmina-mullita** (90/10 v/v) y se ha estudiado la influencia de la fase minoritaria en las características de los mismos. Cuatro de estos materiales han sido preparados empleando suspensiones de alúmina y diferentes polvos de mullita: dos de ellos comerciales (AMc1 y AMc2), uno sintetizado por combustión (AMCb) y el otro procedente de la síntesis por heterocoagulación (AMHc). Los dos últimos materiales han sido obtenidos in situ mediante sinterización reactiva, diferenciándose en el tratamiento térmico seleccionado. El material AMSr se ha sinterizado empleando el mismo tratamiento que para el de los cuatro primeros, mientras que en el caso de los compactos AMSrm se ha introducido una meseta a temperatura constante de 1350°C para favorecer la densificación.

La primera etapa del trabajo se ha centrado en la exploración de diferentes rutas de **síntesis de polvos de mullita** empleando dos vías: la combustión y la modificación de la carga superficial de las partículas de alúmina y sílice en suspensión. Las principales conclusiones de la combustión son las siguientes:

- 1) Es posible obtener la fase mullita mediante síntesis por combustión en una sola etapa, si bien la cristalinidad aumenta con posteriores tratamientos térmicos. No obstante, es necesario el uso de un aditivo que ayude a la reacción de combustión, habiéndose alcanzado excelentes resultados tanto con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (empleado en la síntesis de otros productos) como con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no reportado anteriormente. El papel catalítico del aditivo en la combustión está asociado tanto a la formación de espuma reactiva como a su propio carácter oxidante.
- 2) Se ha realizado un estudio termodinámico detallado de las posibles reacciones involucradas en la síntesis por combustión.

- 3) Ha sido necesario introducir una etapa de molienda con el objetivo de reducir el tamaño de partícula de la mullita sintetizada para adecuar los polvos de mullita a los requerimientos necesarios para el procesamiento coloidal.

La segunda ruta de síntesis explorada en este trabajo consistió en la modificación de la carga superficial de las partículas de alúmina y sílice en suspensión, cuyas principales conclusiones son las siguientes:

- 1) Se ha empleado un método estadístico de diseño de experimentos para determinar los parámetros determinantes en la molienda de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para ello, se planificaron los ensayos de manera aleatoria, y tras un análisis de varianza, se determinó la influencia de cada parámetro en el proceso.
- 2) La modificación de las superficies de alúmina y sílice se ha conseguido mediante un estricto control del pH, promoviendo la heterocoagulación de las partículas a pH ácido y la dispersión de las mismas a pH básico.
- 3) En ambos casos se sintetizó mullita después de un tratamiento térmico a 1350°C, siendo necesario alcanzar temperaturas de 1500°C para aumentar su cristalinidad, aunque la ruta de heterocoagulación se perfila como una vía de gran interés para sintetizar mullita ya que permite la obtención de polvos homogéneos de mullita y con estequiometría controlada.

Se realizó un **estudio coloidquímico** de las partículas de alúmina, mullita y sílice, mediante un estudio de la superficie de las mismas, a través de la determinación del potencial zeta de dichas partículas y del cálculo de los potenciales teóricos de interacción entre ellas.

Los materiales de alúmina-mullita y alúmina-sílice se obtuvieron mediante **colaje en escayola** de las suspensiones optimizadas, alcanzándose densidades en verde superiores al 60% y densidades sinterizadas superiores al 97% del valor teórico, exceptuando el material AMc2.

Los **materiales** que presentan **mejores propiedades** desde el punto de vista mecánico y microestructural son **AMCb, AMSr y AMSrm**, debido a su alta homogeneidad, menor tamaño de grano y a la escasa propagación de las grietas cuando son sometidos a cargas locales, presentando sólo daño difuso.

## Referencias

---

## **VI. REFERENCIAS**

## Referencias

---

**Referencias**

- [1] W. H. Gitzen, "Structure and properties of alumina", The American society . Inc., Westerville, OH, USA, **1970**.
- [2] E. Medvedovski, "Alumina-mullite ceramics for structural applications", *Ceram. Inter.* **2006**, 32 [4], 369-375.
- [3] C. Aksel, "The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials", *Ceram. Inter.* **2003**, 29 [2], 183-188.
- [4] S. Mezquita, R. Uribe, R. Moreno y C. Baudin, "Influence of mullite additions on thermal shock resistance of dense alumina materials. Part 2: Thermal properties and thermal shock behaviour", *British Ceram. Trans.* **2001**, 100 [6], 246-250.
- [5] R. Moreno, S. Mezquita y C. Baudin, "Influence of mullite additions on thermal shock resistance of dense alumina materials. Part 1: Processing studies", *British Ceram. Trans.* **2001**, 100 [6], 241-245.
- [6] M. I. Osendi y C. Baudin, "Mechanical properties of mullite materials", *J. Eur. Ceram. Soc.* **1996**, 16 [2], 217-224.
- [7] W. M. Kriven, J. W. Palko, S. Sinogeikin, J. D. Bass, A. Sayir, G. Brunauer, H. Boysen, F. Frey y J. Schneider, "High temperature single crystal properties of mullite", *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19 [13-14], 2529-2541.
- [8] I. A. Aksay, D. M. Dabbs y M. Sarikaya, "Mullite for structural, electronic, and optical applications", *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74 [10], 2343-2358.
- [9] C. Baudin y M. P. Villar, "Microstructural and microchemical analysis of the creep damage in mullite tested in flexure", *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, 22 [14-15], 2647-2655.
- [10] S. Mezquita, "Caracterización de materiales de alúmina-mullita para su uso como herramientas de corte y mecanizado de metales", Proyecto fin de carrera, UAM, Madrid, **2000**.
- [11] P. Pena, "Mullite-alumina functionally gradient ceramics", *J. Phy.* **1993**, 3 [C7], 1261-1266.
- [12] B. R. Marple y D. J. Green, "Incorporation of mullite as a second phase into alumina by an infiltration technique", *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71 [11], C471-C473.
- [13] B. R. Marple y D. J. Green, "Mullite/alumina particulate composites by infiltration processing", *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72 [11], 2043-2048.
- [14] B. R. Marple y D. J. Green, "Mullite alumina particulate composites by infiltration processing: II, infiltration and characterization", *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73 [12], 3611-3616.



- [15] B. R. Marple y D. J. Green, "Mullite/alumina particulate composites by infiltration processing: Iii, mechanical properties", *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74 [10], 2453-2459.
- [16] S. Taktak y M. S. Baspinar, "Wear and friction behaviour of alumina/mullite composite by sol-gel infiltration technique", *Materials & Design* **2005**, 26 [5], 459-464.
- [17] F. C. Zhang, H. H. Luo, T. S. Wang, S. G. Roberts y R. I. Todd, "Influence factors on wear resistance of two alumina matrix composites", *Wear* **2007**, 265 [1-2], 27-33.
- [18] H. H. Luo, F. C. Zhang y S. G. Roberts, "Wear resistance of reaction sintered alumina/mullite composites", *Mater. Sci. Engineering A* **2007**, 478 [1-2], 270-275.
- [19] N. L. Bowen y J. W. Greig, "The system  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* **1924**, 7 238-254.
- [20] E. S. Shephard, G. A. Rankin y W. Wright, "The binary systems of alumina and silica, lime and magnesia." *J. Am. Ceram. Soc.* **1909**, 28 301.
- [21] W. H. Bauer y I. Gordon, "Flame-fusion of synthesis of several types silicate structures", *J. Am. Ceram. Soc.* **1951**, 34 [8], 250-254.
- [22] W. H. Bauer, I. Gordon y C. H. Moore, "Flame fusion synthesis of mullite single crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* **1950**, 33 [4], 140-143.
- [23] N. A. Toporov y F. Y. Galakov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1951**, 78 299.
- [24] P. P. Budnikov, S. G. Tresvyatski y V. I. Kushakovski, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1963**, 291.
- [25] N. E. Filomenko y I. V. Lavrov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1953**, 89 1941.
- [26] E. C. Shears y W. A. Archibald, *Iron Steel* **1954**, 27 26.
- [27] J. H. Welch, *Nature* **1960**, 186 545.
- [28] G. Trömel, K. H. Obst, K. Konopicky, H. Bauer y I. Patzk, *Ber. Deut. Keram. Ges* **1958**, 35 108.
- [29] H. Scheneider y S. Komarneni, "Mullite", Wiley-VCH, Weinheim,
- [30] S. Aramaki y R. Roy, "Revised phase diagram for the system  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* **1962**, 45 [5], 229-242.
- [31] R. F. Davis, I. A. Aksay y J. A. Pask, "Decomposition of mullite", *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55 [2], 98-101.
- [32] J. A. Pask, "Stable and metastable phase equilibria and reactions in the  $SiO_2$ - $\alpha$   $Al_2O_3$  system", *Ceram. Inter.* **1983**, 9 [4], 107-113.
- [33] I. Shindo, "The melting nature and growth of mullite single crystal by the modified floating zone method", *Ceram. Trans.* **1980**, 6 103-113.
- [34] S. Prochazka y F. J. Klug, "Infrared-transparent mullite ceramic", *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, 66 [12], 874-880.

- [35] F. Klug, S. Prochazka y R. Doremus, "Alumina-silica phase diagram in the mullite region", *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, 70 [10], 750-759.
- [36] J. A. Pask, "Ceramic processing- ceramic science", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1979**, 58 [12], 1163.
- [37] H. Schneider, S. J. y H. B., "Structure and properties of mullite; a review", *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28 [2], 329-344.
- [38] H. Schneider, K. Okada y J. A. Pask, "Mullite and mullite ceramics", West Sussex, UK, **1994**.
- [39] K. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J. S. Moya y S. De Aza, "Mullite formation in kaolinite-[alpha]-alumina", *Acta Metall. Mater.* **1994**, 42 [2], 489-495.
- [40] Y. Saito, T. Motohashi, S. Hayashi, A. Yasumori y K. Okada, "High thermal resistance of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by the selective leaching of calcined kaolin minerals", *J. Mater. Chem.* **1997**, 7 [8], 1615-1621.
- [41] M. Bouchetou, J. Ildefonse, J. Poirier y P. Daniellou, "Mullite grown from fired andalusite grains: The role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance", *Ceram. Inter.* **2005**, 31 [7], 999-1005.
- [42] H. Schneider y A. Majdic, "Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) into 3/2-mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) and silica ( $\text{SiO}_2$ )", *Ceram. Inter.* **1979**, 5 [1], 31-36.
- [43] H. Schneider y A. Majdic, "Kinetics of the thermal decomposition of kyanite", *Ceram. Inter.* **1980**, 6 [2], 61-66.
- [44] J. Aguilar-Santillan, H. Balmori-Ramirez y R. Bradt, "Dense mullite from attrition milled kyanite and  $\alpha$ -alumina", *J. Ceram. Proc. Res.* **2007**, 8 [1], 1-11.
- [45] P. D. D. Rodrigo y P. Boch, "High purity mullite ceramics by reaction sintering", *Int. J. Tech. Ceram.* **1985**, 1 3-30.
- [46] W. Guse y D. Mateika, "Growth of mullite single crystals ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) by the czochralski method", *J. Crystal Growth* **1974**, 22 [3], 237-240.
- [47] B. E. Yoldas, "Monolithic glass formation by chemical polymerization", *J. Mater. Sci.* **1979**, 14 1843-1849.
- [48] Y. Castro, "Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (epd) a partir de suspensiones sol-gel", Tesis Doctoral, UAM, Madrid, **2003**.
- [49] C. J. Brinker, K. D. Keefer y D. W. Schaefer, "Sol gel transition in simple silicates ii", *J. Non-Crystalline Solids* **1984**, 63 45-69.
- [50] H. Schneider y S. Komarneni, "Mullite", Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, **2006**.
- [51] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure", *J. Non-Crystalline Solids* **1988**, 100 31-50.

- <sup>[52]</sup> S. Sakka y K. Kamiya, "The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alcoxides in relation to the formation of glass fibers and films", *J. Non-Crystalline Solids* **1982**, 48 31-46.
- <sup>[53]</sup> K. Okada, N. Otsuka y S. Somiya, "Review of mullite synthesis routes in japan", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1991**, 70 [10], 1633-1640.
- <sup>[54]</sup> A. Fernandez-Jimenez, R. Vallepu, T. Terai, A. Palomo y K. Ikeda, "Synthesis and thermal behavior of different aluminosilicate gels", *J. Non-Crystalline Solids* **2006**, 352 [21-22], 2061-2066.
- <sup>[55]</sup> J. Lee, J. Kim, Y. Jung y U. Paik, "Effects of precursor ph and composition on the grain morphology and size of mullite ceramics in aqueous system", *Mater. Lett.* **2003**, 57 [21], 3239-3244.
- <sup>[56]</sup> F. Kara y J. A. Little, "Sintering behaviour of precursor mullite powders and resultant microstructures", *J. Ceram. Proc. Res.* **1995**, 16 627-635.
- <sup>[57]</sup> F. Kara, S. Turan, J. Little y K. Knowles, "Microstructural characterization of reactively sintered mullites", *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83 [2], 369-376.
- <sup>[58]</sup> M. D. Sacks, N. Bozkurt y G. W. Scheiffele, "Fabrication of mullite and mullite-matrix composites by transient viscous sintering of composite powders", *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74 [10], 2428-2437.
- <sup>[59]</sup> I. Jaymes, A. Douy, D. Massiot y J. Busnel, "Synthesis of a mullite precursor from aluminum nitrate and tetraethoxysilane via aqueous homogeneous precipitation: An <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si liquid- and solid-state nmr spectroscopic study ." *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 78 [10], 2648-2654.
- <sup>[60]</sup> A. R. Boccaccini, P. A. Trusty y R. Telle, "Mullite fabrication from fumed silica and boehmite sol precursors", *Mater. Lett.* **1996**, 29 [1-3], 171-176.
- <sup>[61]</sup> T. Ebadzadeh, "Formation of mullite from precursor powders: Sintering, microstructure and mechanical properties", *Mater. Sci. Engineering A* **2003**, 355 [1-2], 56-61.
- <sup>[62]</sup> B. E. Yoldas, "Microstructure of monolithic materials formed by heat treatment of chemically polymerized precursors in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> binary", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1980**, 59 479-483.
- <sup>[63]</sup> B. Sonuparlak, "Sol-gel processing of infrared transparent mullite", *Adv. Ceram. Mater.* **1988**, 3 [3], 263-267.
- <sup>[64]</sup> M. I. Nieto, G. Urretavizcaya, A. L. Cavalieri y P. Pena, "Structural changes in colloidal and polymeric aluminosilicate gels with mullite composition", *British Ceram. Trans.* **1998**, 97 [1], 17-23.
- <sup>[65]</sup> A. K. Chakraborty, "Reinvestigation of Al-Si spinel phase in diphasic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> gel", *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88 [1], 134-140.
- <sup>[66]</sup> J. A. Pask, X. W. Zhang, A. P. Tomsia y B. E. Yoldas, "Effect of sol-gel mixing on mullite microstructure and phase equilibria in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system", *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, 70 [10], 704-707.

- [67] Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita, K. Shimada y Y. Ishihara, "Characterization and sintering behavior of alkoxide-derived aluminosilicate powders", *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72 [6], 995-1002.
- [68] M. I. Osendi y P. Miranzo, "Thermal evolution and sintering behavior of a 2:1 mullite gel", *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80 [6], 1573-1578.
- [69] M. I. Osendi, C. Baudin, S. de Aza y J. S. Moya, "Processing and sintering of a 3 : 2 alumina silica gel", *Ceram. Inter.* **1992**, 18 [6], 365-372.
- [70] M. I. Osendi, C. Baudin y S. de Aza, "Mullite materials from a 3:2 alumina-silica gel part ii: Microstructural evolution", *J. Eur. Ceram. Soc.* **1992**, 10 [5], 399-403.
- [71] C. Baudin, M. I. Osendi y S. de Aza, "Mullite materials from a 3:2 alumina-silica gel part i: Green processing and porosity", *J. Eur. Ceram. Soc.* **1992**, 10 [5], 393-398.
- [72] H. Nakamura y A. Kato, "Effect of crystallization of alumina hydrate in preparation of alumina-coated composite particles", *Ceram. Inter.* **1992**, 18 [3], 201-206.
- [73] M. Mizuno y H. Saito, "Preparation of highly pure fine mullite powder", *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72 [3], 377-382.
- [74] S. S. Satoshi, "Homogeneous precipitation and thermal phase transformation of mullite ceramic precursor", *J. Inorg. Mat.* **2001**, 3 [7], 625-632.
- [75] C. S. Hong, P. Ravindranathan, D. K. Agrawal y R. Roy, "Synthesis and sintering of mullite powders by the decomposition combustion of aluminum-nitrate amorphous fumed silica urea mixtures", *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, 13 [14], 1072-1075.
- [76] R. G. Chandran, K. C. Patil y G. T. Chandrappa, "Combustion synthesis, characterization, sintering and microstructure of mullite-cordierite composites", *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, 14 [8], 548-551.
- [77] E. Chinarro, "Combustion synthesis and eis characterization of tio<sub>2</sub>-sno<sub>2</sub> system", *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27 [13-15], 3601-3604.
- [78] B. Moreno, "Synthesis of the ceramic-metal catalysts (ptruni-tio<sub>2</sub>) by the combustion method", *J. power sources* **2007**, 169 [1], 98-102.
- [79] C. Kaya, J. Y. He, X. Gu y E. G. Butler, "Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications", *Microporous and Mesoporous Mat.* **2002**, 54 [1-2], 37-49.
- [80] T. R. N. Kutty y M. Nayak, "Photoluminescence of eu<sup>2+</sup>-doped mullite (xal<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ysio<sub>2</sub>; x/y=3/2 and 2/1) prepared by a hydrothermal method", *Mater. Chem. and Physics* **2000**, 65 [2], 158-165.
- [81] P. Hou, S. N. Basu y V. K. Sarin, "Structure and high-temperature stability of compositionally graded cvd mullite coatings", *Inter. J. Refractory Metals and Hard .* **2001**, 19 [4-6], 467-477.

- [82] S. N. Basu, T. Kulkarni, H. Z. Wang y V. K. Sarin, "Functionally graded chemical vapor deposited mullite environmental barrier coatings for si-based ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, In Press.
- [83] H. Schneider, B. Saruhan, D. Voll, L. Merwin y A. Sebal, "Mullite precursor phases", *J. Eur. Ceram. Soc.* **1993**, 11 [1], 87-94.
- [84] K. C. Patil, S. T. Aruna y T. Mimani, "Combustion synthesis: An update", *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **2002**, 6 [6], 507-512.
- [85] B. Moreno, "Síntesis por combustión de catalizadores metálicos y metal-cerámicos para su aplicación en pilas de combustible de membrana de intercambio protónico." Tesis doctoral, UAM, Madrid,
- [86] E. Chinarro, "Síntesis y caracterización de materiales cerámicos y/o metálicos y desarrollo de ensamblajes de electrodo-membrana, para aplicaciones electroquímicas y electrocatalíticas", Tesis doctoral, UAM, Madrid, **2003**.
- [87] K. C. Patil, S. T. Aruna y S. Ekambaram, "Combustion synthesis", *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **1997**, 2 [2], 158-165.
- [88] N. N. Bakhman, "A stoichiometric coefficient reflecting elemental composition of fuel and oxidizer", *Combust. Explos.* **1968**, 4 [1], 9-&.
- [89] M. Barrere, A. Jaumotte, B. F. DeVeubeke y J. Vandenkerekhove, "Rocket propulsion", 1 132-134.
- [90] S. R. Jain, K. C. Adiga y V. R. P. Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures", *Combustion and Flame* **1981**, 40 [1], 71-79.
- [91] A. M. Segadaes, M. R. Morelli y R. G. A. Kiminami, "Combustion synthesis of aluminium titanate", *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, 18 [7], 771-781.
- [92] P. K. Patro, A. R. Kulkarni y C. S. Harendranath, "Combustion synthesis of sr0.5ba0.5nb2o6 and effect of fuel on its microstructure and dielectric properties", *Mater. Res. Bull.* **2003**, 38 [2], 249-259.
- [93] S. T. Aruna y K. S. Rajam, "Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-zro<sub>2</sub> nanocomposite", *Materials Research Bulletin* **2004**, 39 [2], 157-167.
- [94] C. H. Jung, J. Y. Park, S. J. Oh, H. K. Park, Y. S. Kim, D. K. Kim y J. H. Kim, "Synthesis of li<sub>2</sub>tio<sub>3</sub> ceramic breeder powders by the combustion process", *J. Nucl. Mater.* **1998**, 253 203-212.
- [95] E. Chinarro, "Synthesis of ceria-based electrolyte nanometric powders by urea-combustion technique", *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27 [13-15], 3619-3623.
- [96] F. Li, K. Hu, J. L. Li, D. Zhang y G. Chen, "Combustion synthesis of gamma-lithium aluminate by using various fuels", *J. Nucl. Mater.* **2002**, 300 [1], 82-88.

- [<sup>97</sup>] R. G. Chandran, B. K. Chandrashekar, C. Ganguly y K. C. Patil, "Sintering and microstructural investigations on combustion processed mullite", *J. Eur. Ceram. Soc.* **1996**, 16 [8], 843-849.
- [<sup>98</sup>] Z. S. Macedo, C. R. Ferrari y A. C. Hernandez, "Self-propagation high-temperature synthesis of bismuth titanate", *Powder Techn.* **2004**, 139 [2], 175-179.
- [<sup>99</sup>] N. Dasgupta, R. Krishnamoorthy y K. T. Jacob, "Glycol-nitrate combustion synthesis of fine sinter-active yttria", *J. Inorg. Mater.* **2001**, 3 [2], 143-149.
- [<sup>100</sup>] R. Garcia, G. A. Hirata y J. McKittrick, "New combustion synthesis technique for the production of  $(\text{InxGa}1-x)_2\text{O}_3$  powders: Hydrazine/metal nitrate method", *J. Mater. Res.* **2001**, 16 [4], 1059-1065.
- [<sup>101</sup>] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco y V. Specchia, "Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion", *Catalysis Today* **2003**, 83 [1-4], 199-211.
- [<sup>102</sup>] S. S. Manoharan y K. C. Patil, "Combustion synthesis of metal chromite powders", *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75 [4], 1012-1015.
- [<sup>103</sup>] S. Biamino y C. Badini, "Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by dta-tga-ms", *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24 [10-11], 3021-3034.
- [<sup>104</sup>] J. J. Kingsley y K. C. Patil, "A novel combustion process for the synthesis of fine particle alpha-alumina and related oxide materials", *Mater. Lett.* **1988**, 6 [11-12], 427-432.
- [<sup>105</sup>] V. Chandramouli, S. Anthonysamy y P. R. V. Rao, "Combustion synthesis of thoria - a feasibility study", *J. Nucl. Mater.* **1999**, 265 [3], 255-261.
- [<sup>106</sup>] D. A. Fumo, J. R. Jurado, A. M. Segadaes y J. R. Frade, "Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites", *Mater. Res. Bull.* **1997**, 32 [10], 1459-1470.
- [<sup>107</sup>] B. Moreno, "Combustion synthesis and electrochemical characterisation of Pt-Ru-Ni anode electrocatalyst for PEMFC", *Appl. Catalysis. B* **2007**, 76 [3-4], 368-374.
- [<sup>108</sup>] R. G. Chandran y K. C. Patil, "A rapid combustion process for the preparation of crystalline mullite powders", *Mater. Lett.* **1990**, 10 [6], 291-295.
- [<sup>109</sup>] R. G. Chandran, K. C. Patil y G. T. Chandrappa, "Mullite-zirconia composites", *J. Mat. Sci.* **1996**, 31 [21], 5773-5779.
- [<sup>110</sup>] J. A. Lewis, "Colloidal processing of ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83 [10], 2341-2359.
- [<sup>111</sup>] F. Lange, "Powder processing science and technology for increased reliability", *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72 [1], 3-15.
- [<sup>112</sup>] L. Bergstrom, C. H. Schilling y I. A. Aksay, "Consolidation behavior of flocculated alumina suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75 [12], 3305-3314.

- [113] R. Moreno, "The role of slip additives in tape casting technology 2. Binders and plasticizers", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1992**, 71 [10], 1521-1531.
- [114] R. Moreno in "The role of slip additives in tape casting technology 2. Binders and plasticizers.", *Vol. 71*, (1992).
- [115] N. Miyachi, Y. Lu y M. Okubo, "Variation of surface unevenness of anomalous composite polymer particles produced by the stepwise heterocoagulated of small particles onto large particle by heat treatment", *Colloid & polymer sci.* **1994**, 272 [3], 270-275.
- [116] C. S. Hong, "From long-range interaction to solid-body contact between colloidal surfaces during forming", *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, 18 [14], 2159-2167.
- [117] R. Moreno, "Reología de suspensiones cerámicas", Madrid, España, **2005**.
- [118] R. Evans y D. H. Napper, "Steric stabilization i", *Colloid Polymer Sci.* **1973**, 251 [6], 409-414.
- [119] R. Evans, "Steric stabilization ii", *Colloid Polymer Sci.* **1973**, 251 [5].
- [120] M. L. Fisher, M. Colic, M. P. Rao y F. F. Lange, "Effect of silica nanoparticle size on the stability of alumina/silica suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84 [4], 713-718.
- [121] P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, F. Rossignol y J. Baumard, "Heterocoagulation between  $\text{SiO}_2$  nanoparticles and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  submicronparticles; influence of the background electrolyte", *Colloids and surfaces. A*, **2006**, 281 [1-3], 58.
- [122] P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, A. Pringuet, A. Videcoq y J. F. Baumard, "Agglomeration of alumina submicronparticles by silica nanoparticles: Application to processing spheres by colloidal route", *J. colloid interface sci.* **2007**, 313 [2], 527.
- [123] C. Kaya, F. Kaya y A. R. Boccaccini, "Colloidal processing of glassy-phase-free mullite from heterocoagulated boehmite/silica nano-composite sol particles", *Adv. Eng. Mater.* **2002**, 4 [1-2], 21-28.
- [124] P. F. Messer, "Ceramic processing. A systematic approach", *Tans. Br. Ceram. Soc.* **1983**, 82 [6], 190-192.
- [125] R. Moreno, "Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **2000**, 39 [5], 601-608.
- [126] P. Miranzo, "Comportamiento mecánico de los materiales cerámicos tenaces multifásicos obtenidos por sinterización reactiva." Tesis doctoral, UAM, Madrid, **1985**.
- [127] P. Miranzo, "Artículo libro".
- [128] S. Somiya y Y. Hirata, "Mullite powder thecnology and applications in japan", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1991**, 70 [10], 1624-1632.
- [129] B. Saruhan, U. Voss y H. Scheneider "Solid-solution range of mullite up to 1800c and microstructural development of ceramis", *J. Mat. Sci.* **1994**, 29 [12], 3261-3268.

- [130] M. Schmucker, W. Albers y H. Schneider, "Mullite formation by reaction sintering of quartz and  $[\alpha]\text{-Al}_2\text{O}_3$ --a TEM study", *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 14 [6], 511-515.
- [131] D. W. Hoffman, R. Roy y S. Komarneni, "Diphasic xerogels, a new class of materials: Phases in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, 67 [7], 468-471.
- [132] S. Komarneni, "Nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2 1219 - 1230.
- [133] A. Yamuna, S. Devanarayanan y M. Lalithambika, "Phase-pure mullite from kaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85 [6], 1409-1413.
- [134] S. Hong y G. L. Messing, "Anisotropic grain growth in diphasic-gel-derived titania-doped mullite." *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81 [5], 1269-1277.
- [135] T. Ebadzadeh, "Porous mullite- $\text{ZrO}_2$  composites from reaction sintering of zircon and aluminum", *Ceram. Inter.* **2005**, 31 [8], 1091-1095.
- [136] O. Burgos-Montes, M. I. Nieto y R. Moreno, "Mullite compacts obtained by colloidal filtration of alumina powders dispersed in colloidal silica suspensions", *Ceram. Inter.* **2007**, 33 [3], 327-332.
- [137] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Am. Ceram. Soc.* **1938**, 60 309-319.
- [138] P. Bowen, "Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets", *J. Dispersion. Sci. Technol.* **2002**, 23 [5], 631-662.
- [139] M. Staiger, P. Bowen, J. Ketterer y J. Bohonel, "Particle size distribution measurement and assessment of agglomeration of commercial nanosized particles", *J. Dispersion. Sci. Technol.* **2002**, 23 [5], 619-630.
- [140] S. Bueno, "Desarrollo de materiales laminados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  de aluminio con aplicaciones estructurales", Tesis doctoral, UAM, Madrid, **2005**.
- [141] J. Gurauskis, "Desarrollo de materiales laminados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  reforzados por tensiones residuales", Tesis doctoral, UAM, Madrid, **2006**.
- [142] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn y D. B. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements", *J. Am. Ceram. Soc.* **1981**, 64 [9], 533-538.
- [143] P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn y D. B. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, strength method", *J. Am. Ceram. Soc.* **1981**, 64 [9], 539-543.
- [144] "Handbook of chemistry and physics", CRC: Press, USA, **2003-2004**.
- [145] P. Bowen, C. Carry, D. Luxembourg y H. Hofmann, "Colloidal processing and sintering of nanosized transition aluminas", *Powder Techn.* **2005**, 157 [1-3], 100-107.



- <sup>[146]</sup> Q. Chu, S. Bonnamy y H. Van Damme, "Surface and colloidal properties of silica fumes in aqueous medium", *Proceedings 5th Inter. Conf. Milwaukee* **1995**, SP 135-138.
- <sup>[147]</sup> F. Juillerat, P. Bowen y H. Hoffman, "Formation drying of colloidal crystals using nanosized silica particles", *Langmuir* **2006**, 22 2249-2257.
- <sup>[148]</sup> J. Sanz, I. Sobrados, A. L. Cavalieri, P. Pena, S. Aza y J. S. Moya, "Structural changes induced on mullite precursors by thermal treatment: A 27Al mas-nmr investigation", *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74 [10], 2398-2403.
- <sup>[149]</sup> D. Janackovic, V. Jokanovic, L. Kostic-Gvozdenovic y D. Uskokovic, "Synthesis of mullite nanostructured spherical powder by ultrasonic spray pyrolysis", *Nanostructured Mater.* **1998**, 10 [3], 341-348.
- <sup>[150]</sup> rupo.
- <sup>[151]</sup> M. Schmucker, H. Schneider, T. Mauer y B. Clauss, "Temperature-dependent evolution of grain growth in mullite fibres", *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25 [14], 3249-3256.
- <sup>[152]</sup> S. Bueno y C. Baudin, "Instrumented vickers microindentation of alumina-based materials", *J. Mater. Res.* **2006**, 21 [1], 161-173.