

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

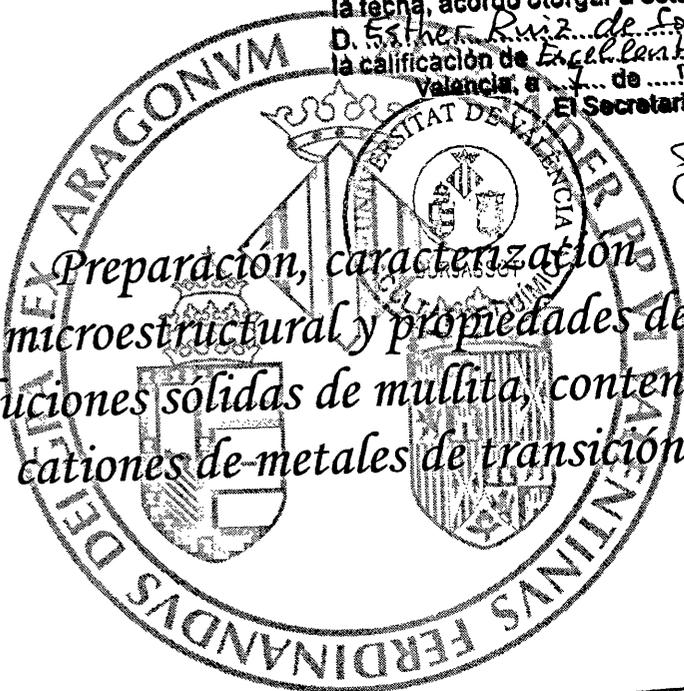
(Q*) Facultat de Química

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
Departamento de Química Inorgànica
FACULTAT DE QUIMICA

Reunido el Tribunal que suscribe en el día de la fecha, acordó otorgar a esta Tesis doctoral de D. Esther Ruiz de Sola PARRA la calificación de *Excel. con honores* Valencia, a 7 de Marzo de 2008. El Secretario.



Preparación, caracterización microestructural y propiedades de disoluciones sólidas de mullita, conteniendo cationes de metales de transición



Nº 731 del registro de Tesis de la F. de Química

Tesis 4071

Tesis doctoral presentada por:
ESTHER RUIZ DE SOLA PARRA

Director de tesis:
Dr. JAVIER ALARCÓN NAVARRO

VALENCIA, 2008

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES
Nº Registro
DATA 13-03-2008
SIGNATURA
TD-Q 672
2051218

21/08

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
REGISTRE GENERAL
ENTRADA
30 ENF 2008
Nº 6885 (157)
HORA 12:13
OFICINA AUXILIAR NÚM. 15



UMI Number: U603157

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603157

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346



D. Javier Alarcón Navarro, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de Valencia,

CERTIFICA:

Que el trabajo descrito en la presente tesis doctoral: “Preparación, caracterización microestructural y propiedades de disoluciones sólidas de mullita, conteniendo cationes de metales de transición”, ha sido realizado bajo su dirección por Esther Ruiz de Sola Parra en el Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València.

Y para que conste y surta los efectos oportunos se firma el presente documento en Burjassot a 23 de Enero de 2008.

J. Alarcón

Javier Alarcón Navarro

En estas líneas me gustaría expresar mi agradecimiento:

A mi director de Tesis, Javier Alarcón, por la confianza y dedicación depositadas en este proyecto.

A Ricardo, el eje de mi vida, sin su apoyo y su amor no sería lo que soy.

A mi Padre y a la memoria de mi Madre, sé que estará orgullosa de mí.

A mis suegros, Pili y Ricardo, que me arropan y animan y me hacen sentir como si fuera su hija.

A los profesores José María Amigó y Javier Serrano, por su inestimable trabajo y por todo lo que me han enseñado.

Al profesor Marek Kojdecki, por la novedosa visión introducida en el estudio de las mullitas.

Al profesor Francisco Estevan, por el tiempo dedicado a mejorar este trabajo y a las medidas de RMN.

Al profesor Enrique García-España y todos los que forman su grupo de investigación, por los buenos momentos que hemos pasado.

A Paco Torres, por ser mi mentor en el campo de la investigación.

A todas las personas que he conocido a lo largo de estos años y que han hecho que cada día fuera especial.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1 Características de la mullita	2
1.2 Diagrama de fases SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2
1.2.1 Fusión de la mullita	3
1.2.2 Orden-desorden en la mullita	5
1.3 Composición y estructura de la mullita	5
1.3.1 Mullitas aluminosas	10
1.3.2 Relación entre parámetros de celda y composición	11
1.4 Síntesis de mullita	12
1.5 Técnicas de caracterización	17
1.5.1 Análisis térmico diferencial, ATD	17
1.5.2 Difracción de rayos X de polvo, DRX	18
1.5.3 Técnicas espectroscópicas	20
1.5.3.1 Espectroscopia infrarroja, IR	21
1.5.3.2 Resonancia magnética nuclear, RMN	22
1.5.4 Técnicas de microscopía electrónica	23
1.5.4.1 Microscopía electrónica de barrido, SEM	24
1.5.4.2 Microscopía electrónica de transmisión, TEM	24
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	27
CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MULLITAS MEDIANTE TÉCNICAS SOL-GEL.....	31
3.1 Introducción	32
3.2 Procedimiento experimental	37
3.2.1 Síntesis de los geles precursores de mullita	37
3.2.2 Técnicas experimentales de caracterización	38

3.3 Resultados y discusión	40
3.3.1 Estructura de los geles	40
3.3.2 Evolución térmica de los geles	41
Selección del tratamiento térmico adecuado	41
Análisis mediante Difracción de Rayos X	45
Análisis mediante Espectroscopia Infrarroja	48
Análisis mediante Resonancia Magnética Nuclear	50
3.3.3 Determinación de los parámetros de celda	54
3.4 Conclusiones	63

CAPÍTULO 4: ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE

MULLITAS NO DOPADAS..... 67

4.1 Introducción	68
4.2 Procedimiento experimental	77
4.2.1 Técnicas experimentales de caracterización	77
4.3 Resultados y discusión	78
4.3.1 Análisis microestructural mediante RX	78
Aplicación de los métodos simplificados	79
Aplicación del método de Warren-Averbach	84
4.3.2 Caracterización microestructural de las mullitas no dopadas mediante técnicas de microscopía electrónica	89
4.4 Conclusiones	93

CAPÍTULO 5: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE

MULLITAS DOPADAS CON TiO₂..... 95

5.1 Introducción	96
5.2 Procedimiento experimental	100
5.2.1 Síntesis de los geles precursores de mullita	100
5.2.2 Técnicas experimentales de caracterización	102
5.3 Resultados y discusión	103

5.3.1 Estructura de los geles	103
5.3.2 Evolución térmica de los geles	105
Análisis mediante Análisis Térmico Diferencial	105
Análisis mediante Difracción de Rayos X	108
Análisis mediante Espectroscopia Infrarroja	117
Análisis mediante Resonancia Magnética Nuclear	119
5.3.3 Determinación de los parámetros de celda	122
5.4 Conclusiones	135

CAPÍTULO 6: ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE MULLITAS DOPADAS CON TiO₂..... 139

6.1 Introducción	140
6.2 Procedimiento experimental	143
6.2.1 Técnicas experimentales de caracterización	143
6.3 Resultados y discusión	144
6.3.1 Análisis microestructural mediante RX	144
Aplicación de los métodos simplificados	144
Aplicación del método de Warren-Averbach	148
6.3.2 Caracterización microestructural de las muestras dopadas con TiO ₂ mediante técnicas de microscopía electrónica	155
6.4 Conclusiones	161

CAPÍTULO 7: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MULLITAS DOPADAS CON NiO..... 163

7.1 Introducción	164
7.2 Procedimiento experimental	168
7.2.1 Síntesis de los geles precursores de mullita	168
7.2.2 Técnicas experimentales de caracterización	169
7.3 Resultados y discusión	171
7.3.1 Estructura de los geles	171

7.3.2 Evolución térmica de los geles	172
Análisis mediante Análisis Térmico Diferencial	172
Análisis mediante Difracción de Rayos X	175
Análisis mediante Espectroscopia Infrarroja	181
Análisis mediante Resonancia Magnética Nuclear	182
7.3.3 Determinación de los parámetros de celda	186
7.4 Conclusiones	199

CAPÍTULO 8: ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE MULLITAS DOPADAS CON NiO..... 201

8.1 Introducción	202
8.2 Procedimiento experimental	204
8.2.1 Técnicas experimentales de caracterización	204
8.3 Resultados y discusión	205
8.3.1 Análisis microestructural mediante RX	205
Aplicación de los métodos simplificados	205
Aplicación del método de Warren-Averbach	208
8.3.2 Caracterización microestructural de las muestras dopadas con NiO mediante técnicas de microscopía electrónica	213
8.4 Conclusiones	217

CAPÍTULO 9: PORCELANAS ELÉCTRICAS..... 219

9.1 Introducción	220
9.2 Procedimiento experimental	223
9.2.1 Preparación de las muestras	223
9.2.2 Técnicas experimentales de caracterización	224
9.3 Resultados y discusión	226
9.3.1 Evolución térmica de las porcelanas aluminosas	226
9.3.2 Caracterización microestructural de las porcelanas aluminosas	229

Determinación del contenido de las fases cristalinas presentes	229
Características morfológicas de las fases cristalinas generadas	233
9.3.3 Relación entre la microestructura y la resistencia de las porcelanas aluminosas	238
9.4 Conclusiones	240
<i>CONCLUSIONES FINALES</i>	241
<i>ANEXO I: Nomenclatura de las muestras</i>	245
<i>ANEXO II: Abreviaturas utilizadas</i>	249
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	251

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

En este primer capítulo se exponen las características estructurales y termodinámicas generales de la mullita así como los distintos métodos de síntesis de esta fase cristalina. Por último, se presentan los principios básicos de las técnicas instrumentales utilizadas a lo largo de esta tesis doctoral.

1.1 CARACTERÍSTICAS DE LA MULLITA

En las últimas décadas se han realizado numerosos estudios de la fase mullita debido a que es un componente esencial no sólo en materiales cerámicos tradicionales como la porcelana, sino también en materiales cerámicos con propiedades y aplicaciones específicas. Esto es debido a que la fase mullita presenta ciertas características mecánicas, ópticas y químicas que la hacen muy interesante. Presenta una pequeña constante dieléctrica, una baja expansión térmica, elevado punto de fusión (1814 °C), elevada resistencia a la fluencia en caliente y es resistente al choque térmico y a la corrosión química [1, 2, 3]. Estas propiedades hacen que la mullita sea un material adecuado para aplicaciones de alta temperatura.

1.2 DIAGRAMA DE FASES $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Debido a la multitud de aplicaciones que presenta la mullita, se han realizado numerosos estudios del sistema binario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ especialmente en la región del diagrama correspondiente a esta fase cristalina. Sin embargo debido a ciertas dificultades experimentales, como el requerimiento de elevadas temperaturas o que las velocidades de reacción son lentas en los sólidos, se han obtenido diferentes resultados experimentales que han dado lugar a diferentes interpretaciones. Las diferencias más notables que se hallan en estos trabajos se refieren a la fusión congruente o incongruente de la mullita, la posición de la línea *liquidus* de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y al intervalo y la naturaleza de la disolución sólida de mullita.

Desde que en 1924 Bowen and Greig publicaron el primer diagrama de fases de equilibrio con la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) como único compuesto estable, numerosos trabajos han llevado a la modificación del diagrama de

fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aramaki and Roy [4] indicaron un punto de fusión congruente para la mullita y un intervalo de disolución sólida de 71.8 a 74.3% en peso de Al_2O_3 (60 a 62.9% molar) que se extendía hasta el 77.3% en peso de Al_2O_3 (66.7% molar) debido al desorden en condiciones metaestables. Aksay and Pask [5] recopilaron un resumen de sus estudios sobre pares de difusión por encima de 1800°C que indicaban que el límite *liquidus* de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ coincidía básicamente con el de Bowen and Greig, confirmando la fusión incongruente de la mullita. También determinaron la reacción peritética entre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y líquido para formar mullita en el enfriamiento. Klug, Prochazka and Doremus [6] añadieron una modificación en la posición de la línea *liquidus* de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, indicando una fusión incongruente de la mullita. En la actualidad siguen realizándose estudios sobre la termodinámica de este sistema ya que todavía existen discrepancias en ciertos aspectos. A pesar de ello, uno de los diagramas ampliamente aceptado es el establecido por Aramaki and Roy en el rango de 0-70% en peso de alúmina (0-57.9% molar) y revisado por Klug, Prochazka and Doremus (figura 1.1). La temperatura del eutéctico de 1587°C fue introducida por Aksay and Pask.

1.2.1. Fusión de la mullita

Del diagrama de fases anterior se deriva que la mullita funde de forma incongruente, sin embargo estudios experimentales en los que se aplican tratamientos a temperaturas superiores a la de fusión y en los que posteriormente se somete el sistema a congelación indican que la fusión es congruente (a la temperatura de fusión el sólido transforma en un líquido de la misma composición). La controversia entre los distintos resultados obtenidos se puede atribuir a las dificultades experimentales asociadas a la

elaboración del diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, como el requerimiento de elevadas temperaturas, la volatilidad de la sílice o la pequeña velocidad de reacción en estado sólido.

Por tanto que la fusión de la mullita sea congruente o incongruente continúa siendo materia de estudio y parece que depende de la ausencia o la presencia de núcleos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. De forma experimental se observa que la mullita funde congruentemente a 1890°C . Sin embargo si en el medio de reacción hay presentes cristales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene lugar una fusión incongruente. Por tanto los materiales de partida y las condiciones experimentales son factores decisivos que influyen y controlan la generación de núcleos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5-7, 9].

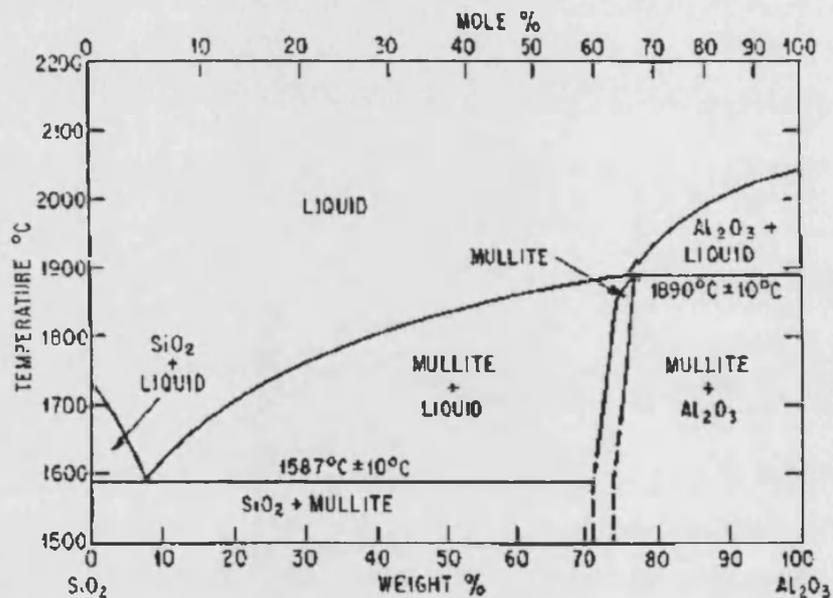


Figura 1.1: Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ incorporando los resultados de Klug, Prochazka and Doremus.

1.2.2. Orden-desorden en la mullita

Las variaciones en la anchura, forma y posición del intervalo de disolución sólida derivadas de distintos trabajos se deben a la relación variable de Al y Si que presenta la estructura de mullita. Los estudios sobre los intervalos de composición y sus causas son escasos y se debe recurrir a datos experimentales que deben ser confirmados con estudios cristalográficos. Los datos obtenidos mediante microscopía electrónica de alta resolución indican una estructura atómica con una distribución al azar de cationes, mientras que los patrones de difracción de rayos X de mullitas con composiciones dentro del intervalo de disolución sólida indican la misma estructura cristalina pero con cambios en los parámetros de celda unidad. Esta variabilidad indica que los cationes Al^{3+} y Si^{4+} pueden intercambiarse en algunas posiciones con el apropiado ajuste de los aniones oxígeno para compensar la carga. Como no se conocen transformaciones de fase, la variabilidad en la composición de la mullita se atribuye cristalográficamente a desorden de las vacantes de oxígeno [9].

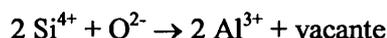
1.3 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LA MULLITA

La mullita es la única fase estable en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Su composición se puede expresar, de forma general, mediante la fórmula estructural $\text{Al}_2^{\text{VI}} (\text{Al}_{2+2x}^{\text{IV}} \text{Si}_{2-2x}^{\text{IV}}) \text{O}_{10-x}$, donde x representa el número de vacantes de oxígeno y varía entre los límites $0.17 \leq x \leq 0.6$ [11, 19]. Los numerales VI y IV representan las posiciones octaédrica y tetraédrica respectivamente dentro de la celda unidad.

La estructura cristalina de la mullita se puede explicar a partir de la estructura desordenada de la silimanita ($x = 0$) por intercambio de Si^{4+} por Al^{3+} e introducción de vacantes de oxígeno [11]. Generalmente se acepta que la mullita puede presentarse en dos formas. La fase estable, también llamada ortorrómbica, con estequiometría $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ en la que las vacantes de oxígeno corresponden a un valor $x = 0.25$. Y la fase metaestable o pseudo-tetragonal, que es rica en alúmina y es de estequiometría $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, para la que $x = 0.4$.

La estructura cristalina de la silimanita, figura 1.2, consiste en cadenas de octaedros AlO_6 que comparten aristas y que son paralelas al eje cristalográfico c . Estas cadenas están unidas entre sí a través de tetraedros $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ formando cadenas dobles paralelas al eje c . Entre las dos cadenas se forman canales que también son paralelos al eje c . En esta estructura quedan definidas las posiciones Oc ocupadas por los oxígenos que sirven de enlace, oxígenos puente, entre los tetraedros AlO_4 y SiO_4 ; y las posiciones T ocupadas por el catión en los tetraedros $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$.

La existencia de vacantes de oxígeno en la mullita, induce un desplazamiento de los cationes adyacentes desde las posiciones T a T^* en las cadenas de unión de tetraedros $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$. La posición Oc adyacente a la vacante pasa a coordinarse con tres cationes tetraédricos por lo que ese oxígeno se desplaza fuera del centro de simetría hacia la posición T^* , esta nueva posición del oxígeno se designa Oc^* . Como consecuencia de este reajuste atómico se produce una sustitución de átomos de Si por Al en posiciones tetraédricas T [11, 21]. El proceso global puede expresarse esquemáticamente:



Se genera una distribución aleatoria de tetraedros AlO_4 y SiO_4 en la mullita derivada de la distribución tetraédrica ordenada de la silimanita y que se refleja en que el valor del eje c en la mullita es la mitad de dicho valor en la silimanita (2.9 y 5.8 Å respectivamente).

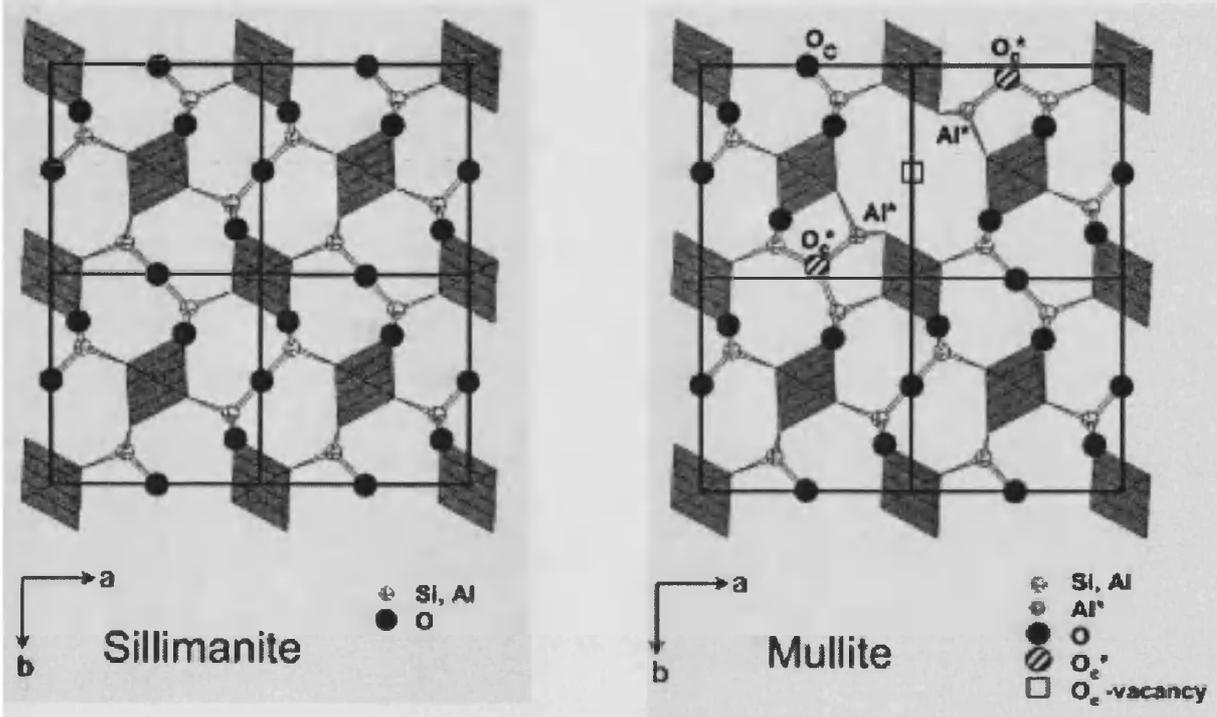


Figura 1.2: Estructura cristalina de la silimanita (izquierda) y de la mullita (derecha). La estructura de la mullita es similar a la de la silimanita pero introduciendo vacantes de oxígeno [10].

La estructura de la mullita descrita se dice que es una estructura promedio porque presenta un número indeterminado de vacantes de oxígeno en posiciones O_c y no se puede establecer una celda unidad definida. La estructura mullita promedio es rómbica y pertenece al grupo espacial Pb_{am} (grupo espacial número 55), siendo sus dimensiones de celda:

$$a \sim 7.6 \text{ \AA}, b \sim 7.7 \text{ \AA} \text{ y } c \sim 2.9 \text{ \AA}.$$

Distintos estudios sobre la estructura de la mullita [12-15] indican que las vacantes de oxígeno en posiciones Oc presentan una ordenación espacial en función de la variación composicional (contenido en alúmina). Dichas vacantes producen una redistribución de los átomos Al/Si en posición tetraédrica de su alrededor [16-18]. Así, la distribución de las vacantes determina el patrón de ordenación en la mullita dando lugar a una superestructura o estructura incommensurable que es muy estable hasta su temperatura de fusión. La superestructura de la mullita puede detectarse mediante difracción de RX ya que se observa la aparición de unas líneas adicionales a bajos ángulos 2θ situadas entre las reflexiones con índices de Miller 110 y 210, esto es sobre $14^\circ(2\theta)$. Estas líneas se hacen más evidentes a medida que aumenta el contenido de alúmina debido a que esta estructura presenta un mayor número de vacantes de oxígeno [19].

La estructura promedio de la mullita ha sido determinada mediante refinamientos estructurales por diversos autores y todavía existe controversia sobre que tipo de átomos (aluminio o silicio) ocupan ciertas posiciones de la red. Balzar and Ledbetter [20] determinaron la estructura cristalina promedio de la mullita 3:2 por refinamiento mediante el método Rietveld de datos de difracción de rayos X en polvo. Estos autores consideraron que las posiciones octaédricas están ocupadas únicamente por aluminio. Mientras que las posiciones tetraédricas propias de la estructura y las posiciones tetraédricas generadas al producirse las vacantes de oxígeno, T^* , podían estar tanto por aluminio como por silicio (tabla 1.I).

Por otra parte, Saalfeld and Guse [21] aplicaron un refinamiento estructural a un monocristal de mullita 3:2. La estructura que determinaron

es similar a la descrita anteriormente con la única diferencia de que la posición T* solo está ocupada por átomos de aluminio (tabla 1.II).

Tabla 1.I: Modelo estructural obtenido por Balzar and Ledbetter

<i>Modelo estructural de Balzar and Ledbetter</i>					
Posición	Átomo	x	y	z	Factor de ocupación
octaédrica	Al	0	0	0	1
tetraédrica, T	Al, Si	0.1485	0.3407	1/2	0.525, 0.342
tetraédrica T*	Al, Si	0.2610	0.2073	1/2	0.100, 0.033
O1	O	0.3577	0.4235	1/2	1
O2	O	1/2	0	1/2	0.475
Oc*	O	0.4635	0.0465	1/2	0.198
O3	O	0.1265	0.2197	0	1

Tabla 1.II: Modelo estructural obtenido por Saafeld and Guse

<i>Modelo estructural de Saafeld and Guse</i>					
Posición	Átomo	x	y	z	Factor de ocupación
octaédrica	Al	0	0	0	1
tetraédrica, T	Al, Si	0.3515	0.1589	1/2	0.863
tetraédrica T*	Al	0.2379	0.2943	1/2	0.137
O1	O	0.1421	0.0779	1/2	1
O2	O	0	1/2	1/2	0.590
Oc*	O	0.0493	0.4482	1/2	0.137
O3	O	0.3735	0.2799	0	1

1.3.1 Mullitas aluminosas

La mullita es una disolución sólida del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuyo rango de composiciones estable está comprendido entre $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, con un 60% de contenido molar en alúmina, y $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$, que contiene 66.7% molar en alúmina. La mullita 3:2, rica en sílice, se considera que es estequiométrica y presenta una estructura cristalina ortorrómbica [11]. La mullita 2:1 es rica en alúmina y a pesar de que representa el límite superior de contenido en alúmina de la mullita estable, pueden obtenerse mullitas más ricas en alúmina que son metaestables (transforman en mullita ortorrómbica a temperaturas elevadas y con tratamientos térmicos largos) y se suelen denominar mullitas pseudotetraedrales. Schneider and Rymon-Lipinski [24] obtuvieron mullita pseudotetraedral con un contenido de 74% de alúmina en peso (62.6% molar) preparada a partir de TEOS y butilato de aluminio a una temperatura entre 950 y 1000 °C. Esta mullita es metaestable y se transforma gradualmente en mullita ortorrómbica a temperaturas superiores a 1000 °C.

Entre los dos tipos de mullita, 3:2 y 2:1, existen algunas pequeñas diferencias. En el registro de difracción de RX se observa que la mullita pseudotetraedral no presenta desdoblamiento nítido de los picos de difracción 120/210, 240/420, 041/401 y 250/520, mientras que dicho desdoblamiento si está presente en la mullita ortorrómbica [24]. Está establecido que cuanto más rica en sílice es una mullita es más ortorrómbica y mayor es el desdoblamiento entre los picos de difracción 120/210 [25]. De forma adicional la mullita pseudotetraedral presenta reflexiones débilmente ensanchadas aunque casi simétricas [24].

Por último, la constante de celda a determinada para las mullitas pseudotetrales presenta valores comprendidos entre 7.612 y 7.659 Å mientras que para la mullita ortorrómbica es de 7.543 Å [24]. Además la constante a aumenta de valor con el contenido en alúmina y simultáneamente b decrece. Cameron [22] extrapó las curvas experimentales obtenidas para a y b para altos contenidos de alúmina y vio que se cruzaban para un valor de 78% molar en alúmina. Esto implica que las mullitas ricas en alúmina tienen una constante de red a mayor que b (para las mullitas ortorrómbicas $a < b$), es decir que tienen simetría pseudotetragonal. Dicha simetría puede ser el resultado de una reorganización atómica en la celda unidad o de un emparejamiento de unidades estructurales ortorrómbicas en los ejes a y b que se intercambian en la dirección c . Esta idea parece estar apoyada por la transición gradual que se observa entre la simetría tetragonal y ortorrómbica con el aumento de temperatura [24].

1.3.2 Relación entre parámetros de celda y composición

La mullita presenta la característica de que los valores de sus parámetros de celda varían ligeramente con el contenido molar de alúmina.

En 1977, Cameron estableció que en la mullita, independientemente del método de síntesis utilizado, la variación de los parámetros de celda con la temperatura se debía a una variación en su composición química (contenido en alúmina) en lugar de la existencia de orden-desorden presente en su estructura, como se había teorizado hasta entonces. Además presentó un método para la determinación de la composición de la mullita a partir del parámetro de celda a mediante datos de difracción de rayos X [26].

Esta idea fue corroborada posteriormente por diversos autores. Se estableció que el parámetro a aumenta con el contenido de alúmina y simultáneamente b decrece. Este proceso está acompañado por una disminución de la densidad de la mullita debido al incremento de vacantes de oxígeno.

Fischer et al. [27, 28] sintetizaron mullitas ricas en alúmina (con un contenido de hasta 89% molar) que se caracterizaban por presentar parámetros $a > b$ (la mullita ortorrómbica tiene valores $a < b$), mostrando que la relación lineal entre el parámetro a y el contenido molar en alúmina puede extrapolarse más allá del punto de intersección de los parámetros a y b , establecido por Cameron en un valor de 78% molar de alúmina.

Posteriormente varios autores han establecido relaciones lineales entre la longitud del parámetro de celda a y la composición química de la mullita. Ban y Okada [29] llegaron a la siguiente ecuación en la que el parámetro a está medido en nm:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (%molar)} = 1443 \cdot a - 1028.06$$

Por otro lado Gerardin et al [30] establecieron una ecuación que relaciona a medido en Å y la fracción molar de Al_2O_3 :

$$a = 7.2232 + 0.537 \cdot X(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

1.4 SÍNTESIS DE MULLITA

La obtención de mullita puede llevarse a cabo empleando distintos materiales de partida [31]:

1- Mezcla de sólidos

La mezcla de sólidos para la obtención de mullita requiere la aplicación de temperaturas muy elevadas; en el caso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y cuarzo se debe alcanzar 1470°C . Esto es debido a que la reacción de formación depende de la interdifusión de los dos componentes. Para disminuir las temperaturas que se deben alcanzar se pueden utilizar polvos finos que alcancen una mezcla íntima o realizar una molienda prolongada en húmedo.

2- Mezcla de soles

Los soles de SiO_2 y Al_2O_3 empleados como materiales de partida en la síntesis de mullita son previamente obtenidos mediante distintos métodos. En este caso, el proceso de formación de mullita es similar al de la mezcla de sólidos con la diferencia de que el tamaño de partícula de los materiales de partida es menor y por tanto la temperatura a la que se forma mullita está alrededor de $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$.

3- Mezcla de sol y sal

En este caso existen dos variantes. La utilización de un sol de SiO_2 con tamaño de partícula de pocos nanómetros y una sal de aluminio, como sulfato, nitrato o cloruro. La segunda opción es emplear un sol de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y una disolución monomérica de silicio.

El proceso de mullitización es el proceso a través del cual tiene lugar la formación de mullita. Dicho proceso será distinto según el método que se utilice. El primero da lugar a la formación de la fase espinela alrededor de 1000°C que transforma en mullita a mayores temperaturas, sobre 1200°C .

En la actualidad, la composición de la fase espinela sigue siendo materia de estudio ya que existe controversia sobre si se trata de una fase aluminosilicato o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto se debe a que la fase espinela presenta un



patrón de difracción con picos muy anchos y que, además, es similar al de la fase γ - Al_2O_3 . Desde que, en 1978, Chakraborty estableciera que la fase espinela tenía la misma composición que la mullita 3:2, numerosos estudios basados en caracterización química y en estudios estructurales se han realizado sobre la fase espinela. Basándose en estudios de TEM, Aksay propuso que dicha fase consistía en una estructura tipo aluminosilicato con un contenido aproximado de 8% en peso de SiO_2 . Sin embargo los resultados de RMN de Brown apuntaban a que la estructura era más parecida a la de la γ - Al_2O_3 pura. En 1989, Low estableció que la composición de la espinela era similar a la mullita 2:1. Y finalmente, los estudios de RMN de Gerardin et al. realizados en 1994 establecían que la fase espinela presentaba un contenido aproximado del 7% en peso de SiO_2 [30].

El segundo método, en el que se emplea un sol de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y una disolución monomérica de silicio, da lugar a una mullitización directa a 980°C . Esta diferencia se debe al distinto grado de polimerización del ion Si en los materiales de partida. En el primer método los tetraedros de SiO_4 polimerizan generando una red tridimensional de SiO_2 , en el segundo método el ion Si se mantiene como monómero y las cantidades presentes de dímero y trímero son muy pequeñas.

4- Mezcla de alcóxido de silicio y sal de aluminio

Como materiales de partida se emplean tetraetoxisilano (TEOS) y una sal de aluminio, nitrato, sulfato o cloruro, disuelta en alcohol.

La obtención de mullita tiene lugar a través de la formación de xerogeles, que son dependientes de las condiciones de hidrólisis aplicadas. Si la hidrólisis es lenta se da mullitización directa a 1000°C . En cambio si la hidrólisis es rápida se obtiene fase espinela alrededor de 1000°C y la

mullitización a partir de la fase espinela y SiO_2 amorfa se da por encima de 1200°C .

Además se puede producir de forma espontánea reacciones de hidrólisis y polimerización del TEOS, lo que dificulta la obtención de mullita. Esto está influenciado por el pH y la cantidad de agua presente.

La hidrólisis en medio básico tiene lugar mediante ataque nucleofílico de OH^- sobre el átomo de silicio, mientras que la hidrólisis en medio ácido se produce por un mecanismo electrófilo.

Producida la hidrólisis inicial en el medio de reacción están presentes las especies $\text{Si}(\text{OR})_4$ y $\text{Si}(\text{OR})_3(\text{OH})$.

Si el medio es básico, se producirá ataque nucleófilo. Como la susceptibilidad de sufrir ataque nucleófilo disminuye al aumentar el volumen y la basicidad de los grupos situados alrededor del átomo de Si, será más susceptible de ataque la especie $\text{Si}(\text{OR})_3(\text{OH})$. Por tanto el proceso de polimerización se dará en mayor extensión que el proceso de hidrólisis y tendremos pocos núcleos muy polimerizados (gel polimérico).

Si el medio es ácido, como la especie $\text{Si}(\text{OR})_4$ presenta más densidad de carga será más susceptible de ataque electrófilo por lo que se producirá más veces el proceso de hidrólisis, así que tendremos muchos núcleos poco polimerizados (gel coloidal).

Si se produce hidrólisis y polimerización del TEOS, se produce la segregación de los componentes de silicio y aluminio por lo que se forma la fase espinela y SiO_2 amorfa alrededor de los 1000°C .

Si por el contrario se produce mayoritariamente la hidrólisis del TEOS, las condiciones son las adecuadas para que los componentes reaccionen a nivel molecular y se tiene un precursor homogéneo que directamente mullitiza a 1000°C.

Respecto al reactivo de aluminio, para obtener un precursor de mullita homogéneo, es importante la elección de la sal que se va a emplear y su solubilidad en el disolvente seleccionado ya que la precipitación de la sal de aluminio ocurre antes que la gelificación si su solubilidad es baja.

5- Mezcla de alcóxido de silicio y un alcóxido de aluminio

En este caso suelen emplearse como materiales de partida TEOS o TMOS (como alcóxido de silicio) e isopropóxido de aluminio. Estos alcóxidos sufren hidrólisis dependiendo del pH del medio y de la cantidad de agua presente.

En presencia de catalizadores, tanto ácidos como básicos, se forma espinela previamente a la mullitización. Cuando no se emplean catalizadores se obtienen distintos resultados debido a la distinta velocidad de hidrólisis de los dos tipos de alcóxido. Para evitar esa diferencia en la velocidad de hidrólisis, el alcóxido de silicio se somete a un pretratamiento que consiste en una hidrólisis parcial. En estas condiciones es usual la formación de espinela antes de la obtención de mullita. Sin embargo empleando este tipo de materiales de partida y con la técnica de pirólisis de spray se ha obtenido directamente mullita a 1000°C.

6- Mezcla de otros materiales

La síntesis de mullita también se ha realizado utilizando otros materiales iniciales.

A partir de vapores de cloruro de silicio y cloruro de aluminio y a través del método CVD (Chemical Vapor Deposition). Este método consiste en introducir en un reactor los reactivos gracias a un gas transportador, como nitrógeno. Éstos reaccionan por combustión a la llama de hidrógeno y oxígeno, obteniéndose un polvo que muestra una mullitización directa.

A partir de un éster de silicio y aluminio, $(C_2H_5O)_3Si-O-Al(OC_4H_9)_2$, y a través del método sol-gel se obtienen vidrios $SiO_2-Al_2O_3$ que evolucionan a mullita por tratamiento térmico a $1000^\circ C$ aproximadamente.

A partir de metasilicato de sodio en solución ácida y cloruro de aluminio y mediante el método sol-gel, se obtiene un gel $SiO_2-Al_2O_3$ que muestra formación de espinela y mullita a $980^\circ C$; la mullita pasa a ser la fase más abundante a partir de $1050^\circ C$ de temperatura.

Por descomposición de minerales del grupo de la caolinita se obtiene la formación de fase espinela junto con una pequeña cantidad de mullita.

1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.5.1 *Análisis térmico diferencial, ATD*

El análisis térmico se basa en la medida de las propiedades químicas y/o físicas de un material en función de la temperatura. De forma concreta con el análisis térmico diferencial se registra la diferencia de temperaturas (contenido de calor) entre una muestra y un material de referencia, normalmente alúmina, sometidos a un cambio térmico en condiciones de trabajo controladas. Esta técnica sirve para estudiar los cambios térmicos que se producen en un material durante el proceso de calentamiento y/o

enfriamiento, pudiéndose detectar los cambios reversibles (como el proceso fusión-solidificación) e irreversibles (como la descomposición).

El registro de ATD en el estudio de la formación de mullita a partir de un gel precursor está determinado por la velocidad de calentamiento ya que condiciona la homogeneidad del medio. En general cuando se aplican velocidades de calentamiento de 10°C/min o superiores, se obtiene un pico exotérmico aproximadamente a 1000°C correspondiente a la formación de mullita. Sin embargo para velocidades de calentamiento de 1°C/min o inferiores se favorece la formación de heterogeneidades en el medio por lo que la cinética de formación de mullita se hace más lenta y la formación de mullita se ve desplazada a mayores temperaturas (sobre 1300°C), además se favorece la formación de una fase espinela Al-Si previa [32].

1.5.2 Difracción de rayos X de polvo, DRX

Los rayos X empleados en difracción se originan cuando sobre una placa metálica (generalmente cobre) incide un haz de electrones acelerados. Estos electrones incidentes tienen energía suficiente para ionizar algunos electrones 1s del cobre de modo que un electrón situado en un orbital más externo, 2p o 3p, ocupa inmediatamente la vacante generada. Esta transición libera energía en forma de radiación X monocromática. Como la energía de estas transiciones tiene valores determinados para cada especie se obtiene un espectro característico de rayos X. El haz monocromático de rayos X incide sobre la muestra que es un polvo muy fino que de forma ideal tiene cristales y planos de red dispuestos al azar en todas las direcciones posibles. Para cada conjunto de planos habrá algunos cristales orientados al ángulo de Bragg, θ , del rayo incidente de forma que se producirá la difracción de esos cristales y planos.

Esta técnica de difracción puede utilizarse con fines cuantitativos y cualitativos. Para la determinación cuantitativa de las fases cristalinas presentes en una mezcla se debe añadir a la muestra una cantidad conocida de un patrón interno que debe ser una fase estable y bien cristalizada. Por comparación de la intensidad de los picos de difracción de la fase de interés y del patrón se puede determinar el contenido de dicha fase al interpolar los datos en una representación gráfica previamente construida en la que se representa intensidad frente a composición. Alternativamente existen programas informáticos de refinamiento de estructuras, como Fullprof que aplica el método Rietveld, con los que podemos estimar de forma cuantitativa la cantidad de fases cristalinas de la muestra así como obtener datos sobre el tamaño y forma de los cristalitos (dominios coherentes de difracción) y sobre tensiones y estrés residual.

Sin embargo la aplicación más importante del método de polvo es la identificación cualitativa de fases cristalinas y compuestos debido a que cada fase cristalina presenta un difractograma característico. Cuando las fases o compuestos cristalinos son desconocidos se recurre al fichero de difracción de polvos JCPDS (Joint Comité of Powder Diffraction Standard) que es una fuente de referencia que contiene los patrones de polvo de multitud de materiales.

Los ángulos 2θ en los que aparecen los picos de difracción de la mullita más intensos se recogen en la tabla 1.III (son datos extraídos de la PDF card número 150776).

Tabla 1.III: Características de los picos de difracción de mullita más intensos (PDF card número 150776)

Ángulo 2θ	Espaciado, d	Índices de Miller, h k l
16.432	5.390	1 1 0
25.971	3.428	1 2 0
26.267	3.390	2 1 0
30.960	2.886	0 0 1
33.228	2.694	2 2 0
35.278	2.542	1 1 1
36.993	2.428	1 3 0
39.276	2.292	2 0 1
40.874	2.206	1 2 1
42.590	2.121	2 3 0
48.184	1.887	4 0 0
49.468	1.841	3 1 1
53.883	1.700	3 2 1
57.561	1.599	0 4 1
60.711	1.524	3 3 1
64.571	1.442	0 0 2

En el difractograma de rayos X de la mullita se presenta como hecho más destacado que la mullita ortorrómbica (mullita rica en sílice) presenta desdoblamiento de los picos de difracción 120/210, 240/420, 041/401 y 250/520 y sin embargo dicho desdoblamiento no está presente en el caso de las mullitas aluminosas [24]; es más, está establecido que el desdoblamiento de los picos de difracción 120/210 es más acusado cuanto más rica en sílice es una mullita [25].

1.5.3 Técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas se basan en la capacidad que tienen los materiales para absorber o emitir energía generalmente en forma de radiación electromagnética. El espectro electromagnético abarca un intervalo amplio de energías y cada técnica espectroscópica cubre un rango limitado

de dicho espectro. Con la resonancia magnética nuclear se trabaja en la región de las ondas de radio, es una zona de baja frecuencia y produce cambios en el spin nuclear. A mayor frecuencia la energía es mayor y se produce la vibración de los átomos por absorción o emisión de la radiación infrarroja. Mayores energías dan lugar a transiciones electrónicas entre niveles atómicos, si dichas transiciones implican las capas de valencia la energía asociada corresponde a la región del UV-visible y si las transiciones se producen en capas internas la energía asociada es mayor y se encuentra en la zona de los rayos X.

1.5.3.1 Espectroscopia infrarroja, IR

Los átomos de una molécula no ocupan posiciones fijas sino que vibran dentro de un determinado espacio. Estos cambios de posición tienen lugar cuando el compuesto absorbe cierta cantidad de energía de una frecuencia determinada. Es la radiación infrarroja la que produce esas transiciones entre niveles de energía vibracionales y rotacionales. Las bandas de absorción se presentan para valores de frecuencia que son características de cada grupo funcional. Como dichas frecuencias se encuentran tabuladas se puede establecer una correlación entre las bandas de absorción obtenidas en un espectro y la presencia de un determinado grupo funcional o agrupación de átomos en una molécula. Así, la espectroscopia infrarroja se utiliza para la identificación de grupos funcionales específicos (moléculas orgánicas, grupos hidroxilo, agua..) pero además puede utilizarse para la identificación de sólidos que den espectros característicos (por comparación con espectros de referencia). También para obtener información estructural ya que es una técnica muy sensible a pequeños cambios de composición.

Por tanto la espectroscopia infrarroja puede aplicarse al estudio de disoluciones sólidas como es el caso de la mullita. Las bandas de vibración características de la mullita están situadas a 1170, 1130, 905, 845, 750 y 560 cm^{-1} [23, 25]. La composición química relativa de la mullita puede obtenerse de forma cualitativa mediante espectroscopia IR ya que está relacionada con la intensidad relativa de las bandas situadas a 1130 y 1170 cm^{-1} . Cuando la composición química de la mullita es rica en Al_2O_3 la banda situada en 1130 cm^{-1} es más intensa que la banda a 1170 cm^{-1} [25].

1.5.3.2 Resonancia magnética nuclear, RMN

La resonancia magnética nuclear se basa en el comportamiento de los núcleos atómicos que tienen spin nuclear. El caso más sencillo corresponde a núcleos con spin nuclear de $\frac{1}{2}$. Cuando estos núcleos se sitúan en un campo magnético, tendrán dos niveles de energía correspondientes a las dos orientaciones posibles del spin nuclear. Si se produce una transición entre ambos niveles, tendremos una radiación cuya frecuencia nos permitirá conocer la diferencia de energía entre ambos niveles. En nuestro caso los núcleos objeto de estudio son los de ^{27}Al y ^{29}Si .

Esta técnica sirve para estudio estructural ya que la señal obtenida depende del elemento que se está estudiando, del campo magnético externo y del entorno químico en el que se encuentra. La calidad de los espectros obtenidos depende, entre otros factores, de la homogeneidad del campo magnético. Para mejorar los espectros en fase sólida se somete la muestra a una rotación a elevada velocidad con respecto a un eje que forma con el campo magnético un ángulo aproximado de 54° , el llamado ángulo mágico, y la técnica se conoce como *MAS (magic angle spinning)*.

La técnica MAS se utiliza en el estudio de la estructura local de aluminosilicatos cristalinos. En la mullita los átomos de aluminio ocupan posiciones tetraédricas, AlO_4 , y octaédricas, AlO_6 . Sin embargo cuando se aplica la técnica ^{27}Al -MAS al estudio estructural de la obtención de mullitas a partir de geles monofásicos se observa que para temperaturas inferiores a la de formación de mullita hay tres señales situadas en los rangos de 50-80, 30-40 y (-10)-15 ppm que corresponden a tres entornos de coordinación, tetragonal, pentagonal y hexagonal y cuando se forma la mullita (aproximadamente 900°C) solo se tienen entornos tetracoordinados y hexacoordinados [32, 33]. Es decir, que con esta técnica se obtiene información importante sobre la reorganización atómica que tiene lugar en el proceso de formación de mullita a partir del gel y que con otras técnicas no se podría conocer.

1.5.4 Técnicas de microscopía electrónica

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Sin embargo como el microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto y los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden alcanzar mayor resolución. Todos los microscopios electrónicos presentan varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra la muestra creando una imagen aumentada. También tienen lentes magnéticas con las que se crean campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones. Las técnicas

de microscopía electrónica sirven para la caracterización de muestras ya que aportan información sobre su morfología y microestructura.

1.5.4.1 Microscopía electrónica de barrido, SEM

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Su funcionamiento se basa en incidir sobre la muestra punto por punto con un haz de electrones muy intenso. Los electrones del haz pueden sufrir dispersiones inelásticas y generar como uno de los efectos secundarios los denominados electrones secundarios. Este tipo de electrones son detectados y mediante una posterior amplificación se transforman en una señal puntual en el tubo de rayos catódicos (monitor de electrones secundarios del microscopio). Con este microscopio se obtienen imágenes tridimensionales de la superficie de la muestra y se consigue ampliar los objetos 200.000 veces o más.

1.5.4.2 Microscopía electrónica de transmisión, TEM

En un microscopio electrónico de transmisión se hace incidir un haz de electrones con la muestra, parte de esos electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan formando una imagen aumentada de la misma que es proyectada sobre una pantalla fluorescente. Con este tipo de microscopio se puede aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Las técnicas de SEM y TEM se han aplicado al estudio microestructural de mullitas obtenidas a partir de geles difásicos [34-36]. La mullita no dopada presenta una microestructura caracterizada por la presencia de granos cuya morfología depende de la composición de la

muestra. Las composiciones ricas en alúmina presentan granos de forma equiaxial mientras que a medida que la composición se hace más rica en sílice los granos de mullita presentan un crecimiento anisotrópico. Este tipo de crecimiento va acompañado de la presencia de fase líquida en el medio de reacción.

Las técnicas microscópicas también se han aplicado al estudio de la mullita generada en materiales cerámicos [37, 38]. Sin embargo existen pocos trabajos referidos a mullita obtenida a partir de geles monofásicos. Nuestro grupo de investigación ha estudiado la evolución microestructural de la mullita 2:1 obtenida a partir de geles monofásicos [39]. La morfología de la muestra consiste en granos de mullita equigranulares o equiaxiales (granos cuasi-esféricos) que aumentan de tamaño (crecen de 250 nm a 500 nm) al aumentar la temperatura desde 900° a 1600°C, cristales de morfología y tamaño semejantes se obtienen también para el caso de la mullita 3:2 obtenida también a partir de geles monofásicos.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

A continuación se exponen las razones que han llevado a la realización de esta tesis doctoral y se detallan los objetivos en los que se ha centrado su elaboración.

La mullita es una fase cristalina conocida desde hace mucho tiempo ya que es un componente básico de un gran número de materiales cerámicos tradicionales. Sin embargo su importancia se acrecentó cuando la comunidad científica aplicó sus propiedades físicas y químicas a los productos industriales, convirtiéndose en un material estructural ampliamente estudiado y utilizado.

Contribuyendo a esos trabajos se ha escrito esta tesis doctoral que puede dividirse en cuatro partes. La primera introduce al lector en los aspectos generales de la mullita en el capítulo primero. A continuación se estudia la mullita como única fase estable del sistema binario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, en los capítulos tercero y cuarto. Del capítulo quinto al octavo, nos centramos en la introducción de agentes dopantes en la estructura de la mullita. Y para finalizar el trabajo se estudia una de las aplicaciones de la mullita más importantes en la actualidad, su utilización como porcelanas eléctricas en los procesos de distribución y transformación de la energía eléctrica.

Podemos concretar que los objetivos de este trabajo son:

- A. En general, los métodos de síntesis de mullita requieren elevadas temperaturas y consiguen un grado de mezcla bajo de los materiales de partida lo que da lugar a la presencia de impurezas en el producto final. En el presente trabajo se utilizará un método de síntesis que permita la obtención de mullita de elevada pureza a temperaturas relativamente bajas
- B. Para la obtención de mullita como única fase cristalina es necesario que la homogeneidad del gel precursor se mantenga durante el tratamiento térmico. Por esto se realizará la optimización del

tratamiento térmico para que sea el adecuado y evite la formación de fase espinela

- C. Los trabajos que suelen publicarse sobre la fase mullita tratan únicamente la composición $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ya que se trata de la mullita estequiométrica. Pero nuestro trabajo también abarcará la mullita de composición $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ que representa el límite superior de contenido en alúmina de la mullita estable
- D. La estructura de la mullita hace prever la formación de disoluciones sólidas con cationes de metales de transición. El interés de estos nuevos materiales radica en el estudio de nuevas propiedades y la optimización de propiedades ya conocidas de la mullita. En este trabajo se van a estudiar las características de la mullita cuando en su estructura se introducen dos tipos de dopantes: Ti^{4+} y Ni^{2+}
- E. Conocidas las características de los tres sistemas estudiados, se realizará una comparación de los resultados obtenidos
- F. A partir de los resultados favorables obtenidos para el sistema TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 ha sido de interés el estudio del efecto de la adición de Ti^{4+} en la microestructura de porcelanas aluminosas, material ampliamente utilizado como aislante eléctrico

CAPÍTULO 3

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MULLITAS MEDIANTE TÉCNICAS SOL-GEL

La primera etapa de este trabajo conlleva el conocimiento de la reactividad y las características de la mullita como única fase estable del sistema binario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, para lo cual se han sintetizado mullitas con estequiometría 2:1 y 3:2 mediante técnicas sol-gel.

3.1 INTRODUCCIÓN

Obtención de mullita

La mullita puede obtenerse a partir de materiales naturales como caolinita, arcillas o silimanita, pero es un proceso lento que requiere elevadas temperaturas debido a que Al^{3+} y Si^{4+} presentan coeficientes de difusión muy pequeños. Para la obtención de precursores de mullita existen numerosas técnicas de preparación (detalladas en el capítulo anterior) de las cuales el método sol-gel es ampliamente utilizado ya que permite la obtención de mullita de elevada pureza a temperaturas relativamente bajas. Con este método pueden prepararse dos tipos de geles en función del grado de mezcla de los materiales de aluminio y de silicio de partida. En los geles monofásicos o poliméricos la mezcla entre los precursores de aluminio y silicio se produce a nivel molecular mientras que en los geles difásicos o coloidales tiene lugar la reacción entre las partículas de sílice y alúmina a escala nanométrica (10-100 nm) [33].

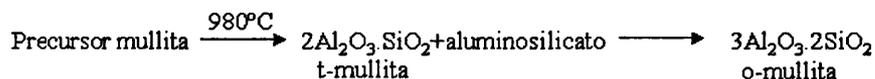
Los geles monofásicos se obtienen mediante dos vías de preparación. La primera se denomina *síntesis de alcóxidos* y consiste en la hidrólisis controlada del alcóxido de aluminio y el alcóxido de silicio. La utilización de alcóxidos presenta la desventaja de su pequeña solubilidad en alcohol. Además la hidrólisis de los alcóxidos de aluminio es más rápida que la del TEOS haciéndose difícil el control de las condiciones de gelificación. La segunda se denomina *método de semialcóxido* y emplea como reactivos alcóxido de silicio y una sal de aluminio. Las sales de aluminio permiten controlar las condiciones de la hidrólisis y dan lugar a una solución con carácter ácido. El inconveniente que presentan es la dificultad de eliminar del medio de reacción los aniones de la sal inorgánica. Como reactivo suele

emplearse el nitrato de aluminio nonahidrato ya que tiene la mayor solubilidad en alcohol comparándola con otras sales como el sulfato o el cloruro. Además la mayor parte de los nitratos pueden eliminarse fácilmente durante la gelificación ya que se transforman en HNO_3 y durante el calentamiento escapa como óxidos nitrosos (N_2O , NO_2 , etc.). La pequeña cantidad de nitrógeno residual que puede quedar en el medio estará en forma de compuestos orgánicos [40].

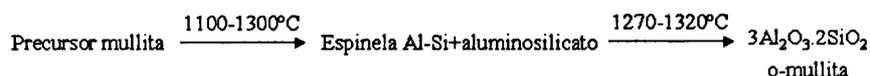
En la síntesis de alcóxidos, el control de la reactividad es complicado ya que los alcóxidos de aluminio y silicio presentan velocidades de hidrólisis diferentes por lo que se forman heterogeneidades locales ricas en alúmina [41]. Esta falta de homogeneidad se traduce en la formación de fase espinela, junto con fase mullita, que posteriormente evoluciona a mullita a temperaturas superiores a 1200°C . De forma general, Parmentier and Vilminot [42] establecieron que si la composición de esas heterogeneidades es inferior al 71% molar de Al_2O_3 se generará directamente mullita pseudotetragonal y si el porcentaje molar es superior a 75% se formará fase espinela; en caso de que se encuentre entre 71 y 75% cristalizará simultáneamente mullita y espinela sobre los 1000°C .

En el método de semialcóxido se alcanza un mayor grado de homogeneidad entre los reactivos por lo que se forma mullita a menor temperatura, alrededor de 1000°C [39]. Este último método de síntesis es el que vamos a utilizar.

La secuencia de formación de mullita en los geles monofásicos consiste en la formación directa de mullita pseudotetragonal a 980°C (proceso exotérmico). Esta fase rica en alúmina es metaestable y reacciona progresivamente con la sílice libre para formar mullita ortorrómbica al continuar calentando, a una temperatura de 1200°C :



En los geles difásicos se obtiene, de forma indirecta, mullita ortorrómbica aproximadamente a 1300°C a partir de una fase amorfa rica en sílice y una fase poco cristalina rica en alúmina con estructura de espinela [42]:



Debido a que la fase espinela presenta un patrón de difracción de rayos X de picos anchos muy similar al de la fase γ -alúmina, la composición de la fase espinela continúa siendo objetivo de estudio y no se sabe con certeza todavía si se trata de una fase aluminosilicato (una disolución sólida entre γ -alúmina y sílice) o de γ -alúmina [30].

En los geles monofásicos el proceso de cristalización de mullita está controlado por la etapa de nucleación de esta fase cristalina mientras que existe una controversia entre distintos autores para establecer la etapa que controla la mullitización en los geles difásicos, suele atribuirse a la etapa de nucleación, a la etapa de crecimiento de los cristales o a la difusión entre sílice, mullita y alúmina cerca de la interfase [43].

Características del gel precursor de mullita

Las características del gel obtenido así como la secuencia de formación de la mullita a partir de él está fuertemente influenciada, además de por el método de síntesis y los reactivos utilizados, por la cantidad de disolvente (relación H₂O/etanol), la temperatura y el tiempo de reacción y adicionalmente por el tratamiento térmico posterior del gel precursor obtenido.

Un factor determinante en las propiedades del gel precursor de mullita es la presencia de agua en el medio de reacción ya que este reactivo influye en el proceso de hidrólisis y polimerización del TEOS. Según estudios de Chakraborty [44] cuando se tiene una disolución de TEOS, éste se hidroliza dando lugar a grupos silanol los cuales polimerizan para formar enlaces Si-O-Si. Si se emplea una cantidad excesiva de agua se forman clusters de cadenas tridimensionales de Si-O-Si. Pero cuando solo está presente el agua de cristalización de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ la hidrólisis del TEOS está limitada formándose cadenas bidimensionales de Si-O-Si en las que puede producirse la sustitución del Al^{3+} en la red de Si-O-Si formándose el precursor de mullita.

En relación con la influencia de la temperatura, Chakraborty [44] llevó a cabo la síntesis de gel precursor de mullita a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y TEOS pero empleando condiciones de reacción ligeramente distintas a las empleadas usualmente. Hizo reaccionar los dos reactivos a 80°C (en lugar de 60°C que se utiliza en la síntesis tradicional) y redujo la cantidad de agua del medio al concentrar la disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. En estas condiciones la hidrólisis de TEOS para formar grupos silanol está limitada y la hidrólisis de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para formar $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ queda reducida. Por tanto en ausencia de una red de sílice el proceso de sustitución del Al^{3+} no tiene lugar a más de 80°C . En este caso se tiene la hipótesis de que la formación del gel se debe a que los radicales nitrato de la disolución concentrada de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se reducen a NO_2 al oxidar los grupos etoxi de TEOS y se generan enlaces entre Si y Al a través de átomos de oxígeno.

En general se observa que la velocidad de gelificación aumenta con la temperatura, pero hay que considerar que la temperatura de gelificación máxima será la determinada por el punto de ebullición del disolvente

utilizado (en nuestro caso 78°C, que es la temperatura de ebullición del etanol). A la temperatura de ebullición se forman burbujas de disolvente que destruyen la estructura del gel y la descomposición del nitrato se hace incontrolable dando lugar a la precipitación de la sal de aluminio [40].

El tiempo de reacción también condiciona las características del gel precursor. Li and Thomson [45, 46] prepararon geles monofásicos precursores de mullita a partir de TEOS y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y con diferentes tiempos de gelificación al variar la proporción de etanol en el medio de reacción y la temperatura de gelificación. Llegaron a la conclusión de que el menor tiempo de gelificación corresponde a las mayores temperaturas de gelificación y los menores contenidos de etanol. Pero si el tiempo de gelificación es pequeño se obtiene una homogeneidad pobre entre Al_2O_3 y SiO_2 , por otra parte un tiempo de gelificación elevado favorece que compuestos orgánicos queden atrapados en el gel. En ambos casos se ven afectadas las características del gel precursor.

Obtenido el gel precursor el tratamiento térmico aplicado también influye en la secuencia de formación de la mullita. Nuestro grupo de investigación preparó geles monofásicos que dan lugar a mullita como única fase cristalina a 980°C. Dicha formación está relacionada con el nivel de homogeneidad química la cual se ve influenciada por el tipo de tratamiento térmico. Únicamente un tratamiento térmico rápido (40°C/minuto) puede minimizar una separación de fase, mientras que un tratamiento lento (0.5-5°C/minuto) provoca cambios en el gel precursor produciéndose una separación de fase alúmina-sílica que favorece la aparición de espinela y retrasa la formación de mullita [33].

En este primer capítulo pretendemos establecer las condiciones de síntesis del gel monofásico, y fundamentalmente, del posterior procesado térmico del gel que permitan la obtención de mullita a menor temperatura. Para ello se han preparado geles monofásicos de composición nominal $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Es importante la homogeneidad química que se alcance en el gel ya que es la que determinará la generación de mullita como única fase cristalina o la formación simultánea de fase espinela. El grado de homogeneidad química estará influenciado por los reactivos utilizados, las condiciones de reacción y el tratamiento térmico aplicado.

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1. Síntesis de los geles precursores de mullita

Se han sintetizado geles monofásicos precursores de mullita de composición nominal $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (2:1) y $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2) utilizando como reactivos nitrato de aluminio nonahidrato y tetraetil-orto-silicato (TEOS). Para la síntesis del gel de composición nominal 3:2 se disolvieron 26.3 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 33.3 mL de etanol durante aproximadamente 2 horas a una temperatura de 60°C . Sobre esta disolución transparente se adicionó lentamente disolución de 5.2 mL de TEOS en 15.8 mL de etanol. La mezcla resultante se mantuvo a 60°C durante una semana. Esta solución se depositó en un vaso y se tapó con parafilm agujereado con el fin de que evolucionara lentamente a temperatura ambiente durante aproximadamente un mes, obteniéndose un gel translúcido. Este gel se secó en estufa a 60°C durante ~ 14 h y a 100°C durante ~ 12 h.

La síntesis del gel de composición nominal 2:1 fue similar a la anterior y se emplearon 28.4 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 36.0 mL de etanol.

Los geles obtenidos para ambas composiciones presentaban una coloración blanca después de su secado en la estufa. La composición nominal de estos geles se presenta en la tabla 3.I.

Tabla 3.I. Composición nominal en óxidos en % molar (% en peso) de los geles sintetizados.

Óxido	Gel 3:2	Gel 2:1
Al_2O_3	59.99 (72.97)	66.66 (78.27)
SiO_2	40.01 (27.03)	33.34 (21.73)

3.2.2. Técnicas experimentales de caracterización

- *Análisis térmico diferencial*

Los registros de ATD se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer modelo Pyris Diamond TG/DTA. Las muestras se trataron térmicamente desde temperatura ambiente hasta 1100°C en atmósfera de aire y se aplicaron velocidades de calentamiento de 5 y 40 °C/minuto. Las muestras se trataron en crisol de platino.

- *Espectroscopia infrarroja*

Los espectros de absorción infrarroja se registraron con un equipo Nicolet Avatar 320 FT-IR, en el intervalo de 1400-400 cm^{-1} a una velocidad de barrido lenta. Las muestras se prepararon utilizando el método de pastillas de KBr: se molidura la muestra en polvo en mortero de ágata y se diluye en una relación de peso (muestra/KBr) aproximadamente constante (1:80) para

después someterla a presión mecánica de aproximadamente 10 toneladas y obtener una pastilla transparente.

- Difracción de Rayos X de polvo

Los difractogramas de rayos X de polvo se obtuvieron en un equipo Siemens modelo D-5000 con monocromador de grafito trabajando a 30 mA y 40 KV. Se utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$. Los registros de rutina se realizaron con técnica de barrido con un programa en el intervalo $15-65^\circ(2\theta)$ acumulando señal durante 3 segundos cada 0.08° . Las muestras se prepararon espolvoreadas, formando una fina capa de polvo, sobre un portamuestras de vidrio con vaselina.

Para la determinación de los parámetros de celda se seleccionaron 18 reflexiones de mullita no solapadas con picos del patrón o de alguna fase secundaria. Se utilizó de 10 a 20% en peso de CaF_2 como patrón interno. El programa utilizado para estos registros abarca el intervalo $10-70^\circ(2\theta)$ acumulando señal durante 10 segundos cada 0.02° . A partir de los datos de RX se determinaron los parámetros de celda unidad con los programas LSQC y POWCAL.

- Resonancia magnética nuclear

Los registros de RMN se realizaron con un espectrómetro Bruker AV 400 trabajando a una frecuencia de 104.2 MHz para ^{27}Al y 79.4 MHz para ^{29}Si . Se empleó la técnica *magic angle spinning, MAS*, haciendo girar la muestra a 6 KHz. Como referencia externa se utilizó $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y TMS respectivamente. En el caso del ^{27}Al se utilizó un pulso de 2 μs de duración y un tiempo de adquisición de 50 ms, con un "delay" de 5 s entre pulsos, y el número de "scans" necesario para obtener espectros con una buena relación señal/ruido (entre 1000 y 4000 dependiendo de la cantidad de Al presente en

la muestra). Para el ^{29}Si se utilizaron pulsos de 3 μs con 50 ms de tiempo de adquisición, con “delay” entre pulsos de 30 s, y un número de “scans” entre 500 y 1000.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Estructura de los geles

La espectroscopia infrarroja permite obtener información sobre la naturaleza del gel precursor de mullita. En la figura 3.1 se muestran los espectros IR de los geles secos de composición nominal 3:2 y 2:1.

Se observan dos bandas situadas a 1380 y 880 cm^{-1} aproximadamente (señaladas con el símbolo +) características del grupo nitrato [47] y que aparecen como consecuencia de emplear nitrato de aluminio como reactivo. Las bandas con máximo aproximadamente a 1035 y 820 cm^{-1} (con el símbolo *) se asignan a la formación de enlaces Si-O-Al. La presencia de este tipo de enlace está relacionada con el grado de mezcla (homogeneidad) alcanzada entre SiO_2 y Al_2O_3 [41, 48], cuanto mayor sea la intensidad de las bandas correspondientes a dicho enlace mayor será el grado de mezcla de los reactivos [49]. El hecho de observar estas bandas en los espectros, indicaría que el grado de homogeneidad de los geles es elevado por lo que se verá favorecida su reactividad. Por último, las bandas anchas situadas a 620 y 550 cm^{-1} (con el símbolo ^) corresponden a modos de vibración de enlaces Si-O [50]. En conjunto, el espectro de los geles secos muestra bandas anchas y superpuestas que indican que presentan una estructura desordenada [47].

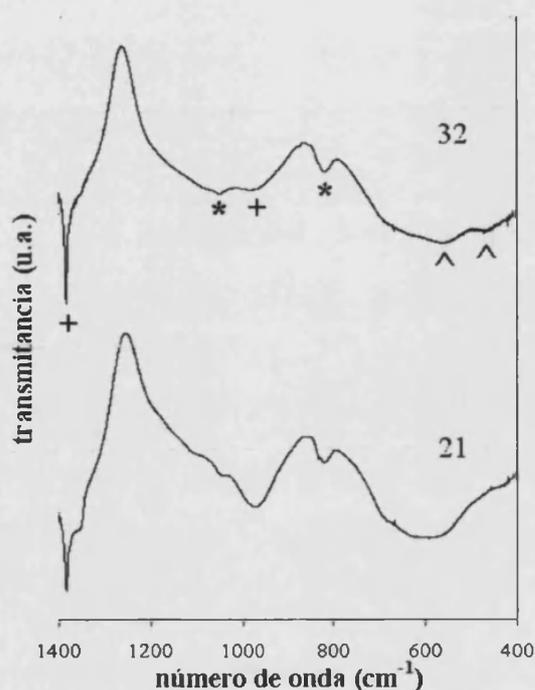


Figura 3.1: Espectros de IR de los geles secos precursores de mullita de composición nominal 3:2 y 2:1.

3.3.2. Evolución térmica de los geles

Selección del tratamiento térmico óptimo

La homogeneidad del gel precursor de mullita revelada por espectroscopia infrarroja debe ser mantenida durante el tratamiento térmico si se quiere obtener mullita como única fase cristalina. Para dilucidar que tratamiento térmico sería óptimo se ha realizado un estudio previo empleando las técnicas de análisis térmico diferencial y difracción de RX. Con el ATD se pueden conocer las reacciones que se producen durante la evolución térmica de los geles monofásicos. Se han estudiado las muestras de composición nominal 3:2 y 2:1 tratadas a 5°C/minuto y 40°C/minuto en atmósfera de aire (figura 3.2).

Cuando tratamos los geles a 5°C/min se obtiene un pico exotérmico alrededor de 980°C que corresponde a la cristalización de mullita [30, 42, 48]. Cuando la velocidad de calentamiento es mayor, 40°C/min, el pico exotérmico se desplaza a mayores temperaturas y la intensidad del mismo también aumenta para las dos composiciones.

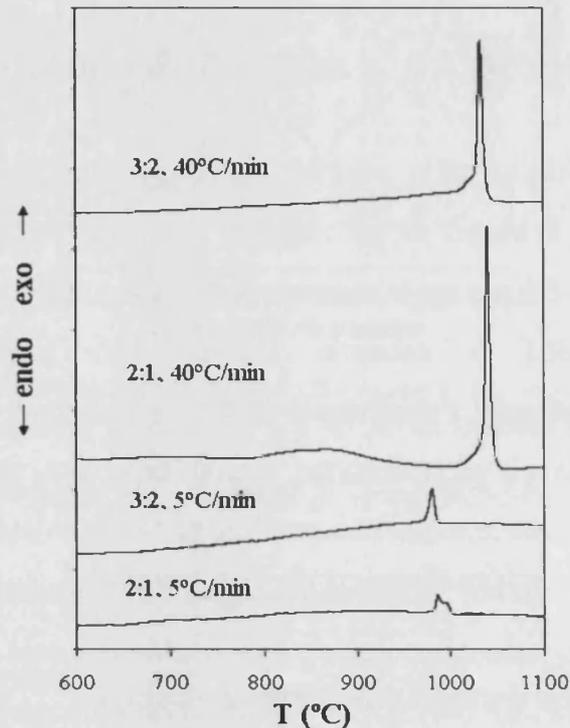


Figura 3.2: ATD de los geles de mullita de composición 3:2 y 2:1 tratados a 5°C/min y 40°C/min en aire.

En el registro de la mullita 2:1 a 40°C/min se observa que también existe un pico exotérmico débil y ancho alrededor de 850°C. Para saber a que reacción química corresponde dicho pico, si podría deberse al crecimiento de fase espinela, se registra un difractograma de RX de la muestra tratada hasta 900°C y a 40°C/min en el equipo de ATD (figura 3.3). Se observa que para temperaturas anteriores a la del pico exotérmico intenso no aparecen picos de difracción correspondientes a la fase espinela y en consecuencia la única

fase presente es mullita junto con fase amorfa. Este resultado indica que el pico ancho y débil se asocia con un inicio en la cristalización de mullita en las dos composiciones, a pesar de que dicho pico no es muy evidente en el caso de la mullita 3:2.

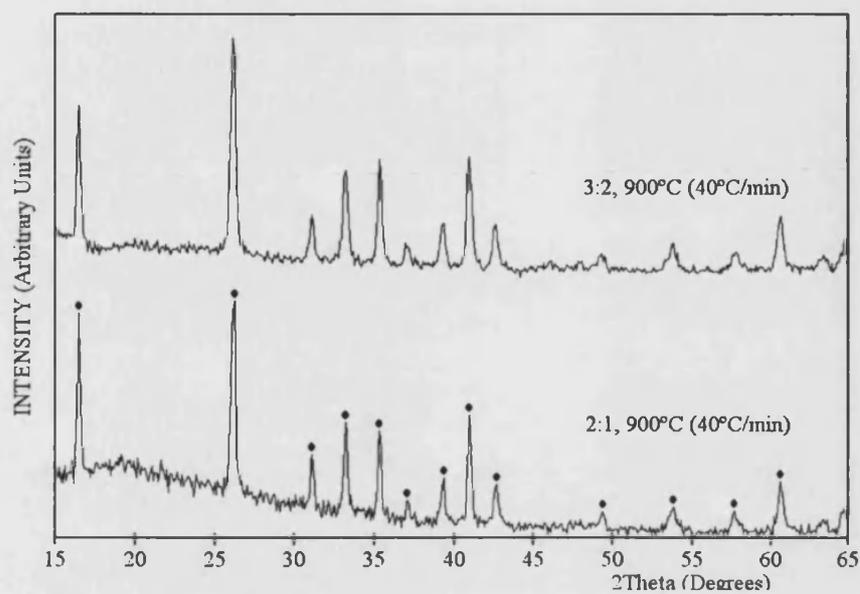


Figura 3.3: DRX de las muestras obtenidas a partir del ATD de las mullitas 3:2 y 2:1 a 900°C (40°C/min) (♦ es mullita).

En esta misma dirección se han obtenido los resultados de difracción de RX. Los geles secos se han sometido a distintas temperaturas de calcinación aplicando distintas velocidades de calentamiento [33]. Los tratamientos térmicos han consistido en aplicar una temperatura desde 700 a 1100 °C bajo tres velocidades de calentamiento, rápida (40°C/min), media (5°C/min) y lenta (0.5°C). Los difractogramas más representativos se muestran en las figuras 3.4 y 3.5.

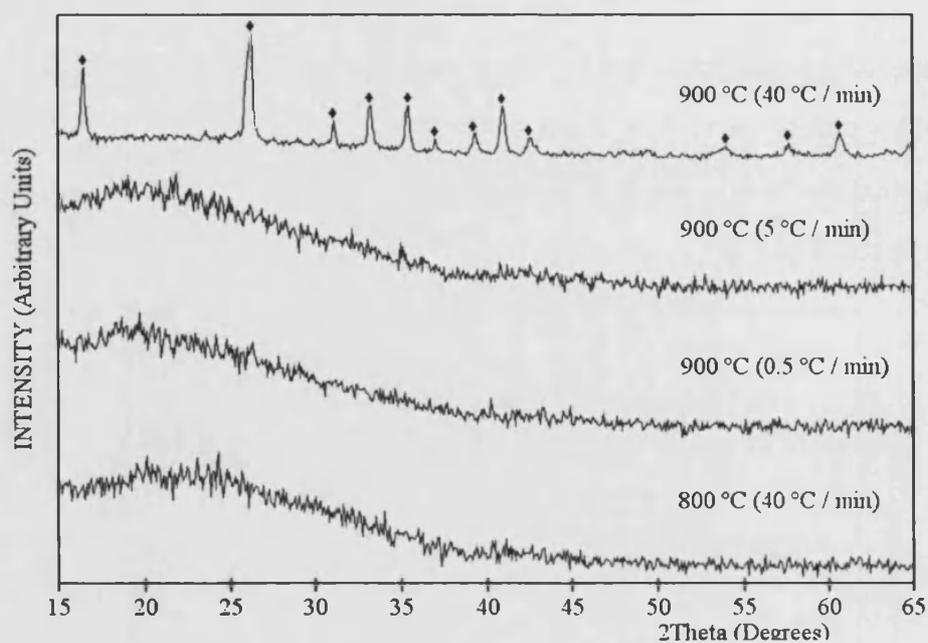


Figura 3.4: Difractogramas del gel precursor de la mullita 3:2 calcinado a 800 y 900 °C y sometido a diferentes velocidades de calcinación (◆ son los picos de difracción característicos de la mullita).

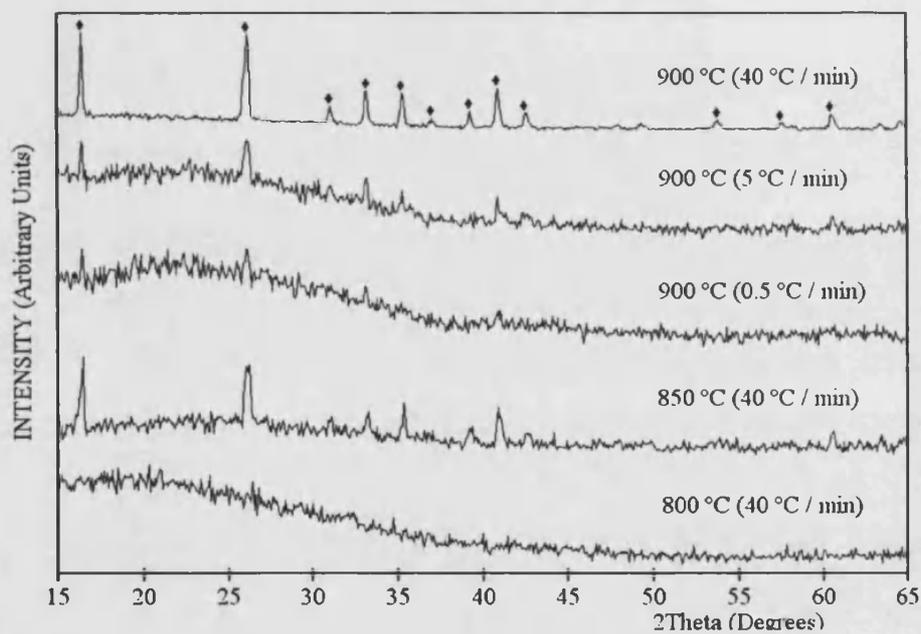


Figura 3.5: Difractogramas del gel precursor de la mullita 2:1 calcinado a 800, 850 y 900 °C y sometido a diferentes velocidades de calcinación (◆ es mullita).

Como se observa, en ninguno de los tratamientos térmicos se detecta la presencia de fase espinela. La formación de mullita para ambas composiciones se produce a una temperatura de 900°C y de forma evidente depende de la velocidad de calcinación del tratamiento térmico aplicado. Así, a 900°C la mullita está bien cristalizada para un tratamiento térmico rápido (40°C/min) mientras que para los tratamientos más lentos sólo se detectan trazas de mullita junto con una gran cantidad de fase amorfa (se observa más claramente en la serie de la mullita de composición nominal 2:1). En la mullita 2:1 se observan picos de difracción de mullita incluso a una temperatura de 850°C, pero por debajo de los 800°C no se detecta mullita para ninguna composición ni siquiera cuando la velocidad de calcinación es rápida.

A la vista de estos resultados el estudio de la evolución estructural de las mullitas 3:2 y 2:1 en función del tratamiento térmico se realiza para temperaturas superiores a 900°C, que es cuando aparece la fase mullita bien cristalizada. El tratamiento térmico óptimo que se va a aplicar a los geles precursores consistirá en una velocidad de calcinación de 30°C/min manteniendo la temperatura final durante dos horas y dejando que la muestra enfríe hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Análisis mediante Difracción de Rayos X

En la figura 3.6 se recogen los difractogramas de RX del gel de mullita de composición nominal 3:2 tratado a diferentes temperaturas entre 900 y 1600°C. Se observa que la fase mullita se forma a partir de 900°C, e incluso a temperaturas tan bajas como ésta, la mullita formada es ortorrómbica. La ortorrómbicidad de la mullita puede constatarse por la presencia de un desdoblamiento de los picos de difracción 120/210 (figura 3.7) [39, 51]. Se observa que al aumentar la temperatura dicho

desdoblamiento se hace más evidente lo que significa que a bajas temperaturas la mullita es más rica en alúmina, siendo su composición más próxima a la nominal 2:1, y a medida que la temperatura aumenta esa fase rica en alúmina reacciona con sílice formándose más mullita ortorrómbica que es más rica en SiO_2 y de composición más próxima a la 3:2.

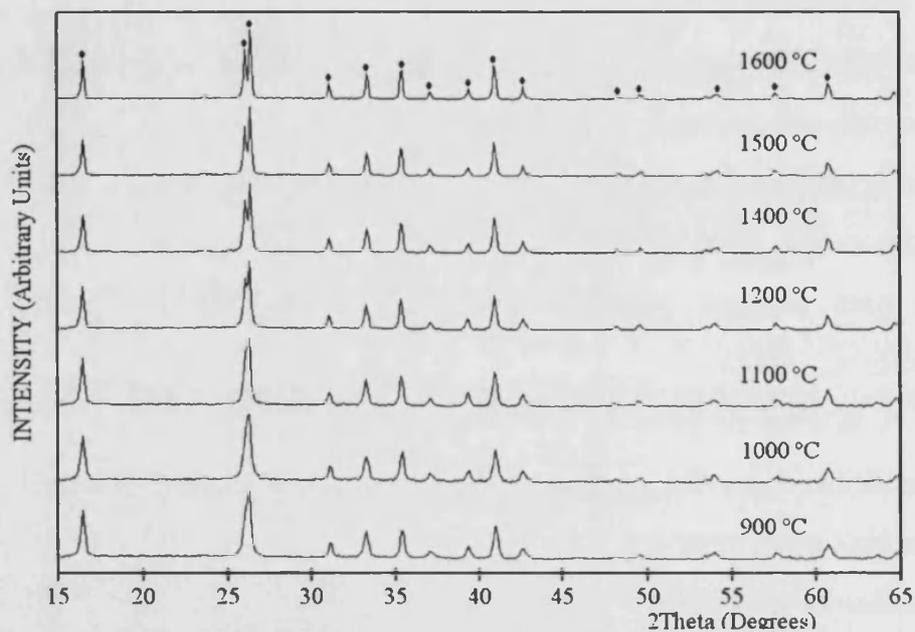


Figura 3.6: Difractogramas de RX del gel de mullita 3:2 tratado térmicamente a distintas temperaturas durante 2h (♦ son los picos de difracción característicos de mullita).

La cristalización de la mullita y/o fase espinela a partir de un gel precursor monofásico está relacionada con la presencia de heterogeneidades locales [41, 48]. Si la composición de esas heterogeneidades supera 71% molar de Al_2O_3 , se generará fase espinela junto con mullita [42]. Según los resultados obtenidos se puede decir que los geles precursores estudiados no presentan grandes heterogeneidades locales y en consecuencia se obtiene una mullita ortorrómbica incluso a bajas temperaturas (900°C).

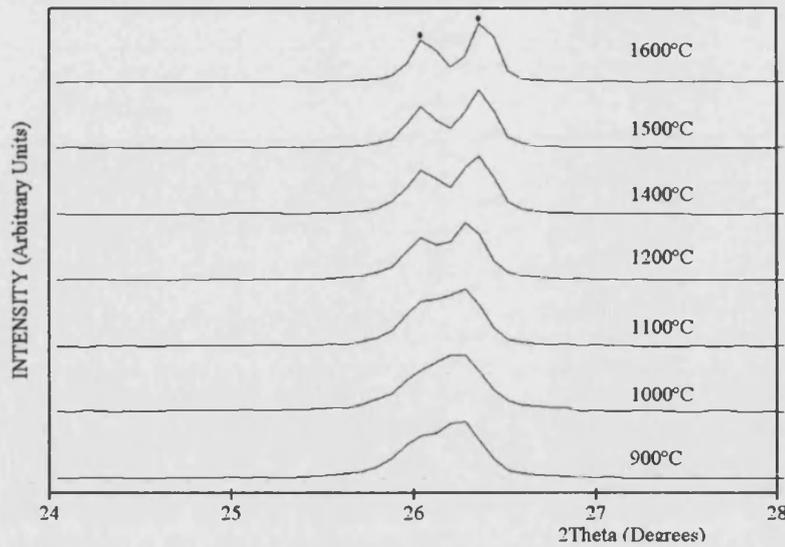


Figura 3.7: Detalle de la figura 3.6 mostrando el desdoblamiento de los picos 120/210 de las muestras de composición nominal 3:2.

Resultados similares se obtienen para la mullita 2:1, figuras 3.8 y 3.9. La presencia de mullita se detecta a partir de 900°C, y a esta temperatura la mullita es ortorrómbica. Al aumentar la temperatura de tratamiento el desdoblamiento de los picos 120/210 es más claro lo que indica que se forma más mullita ortorrómbica, más rica en sílice [39, 51].

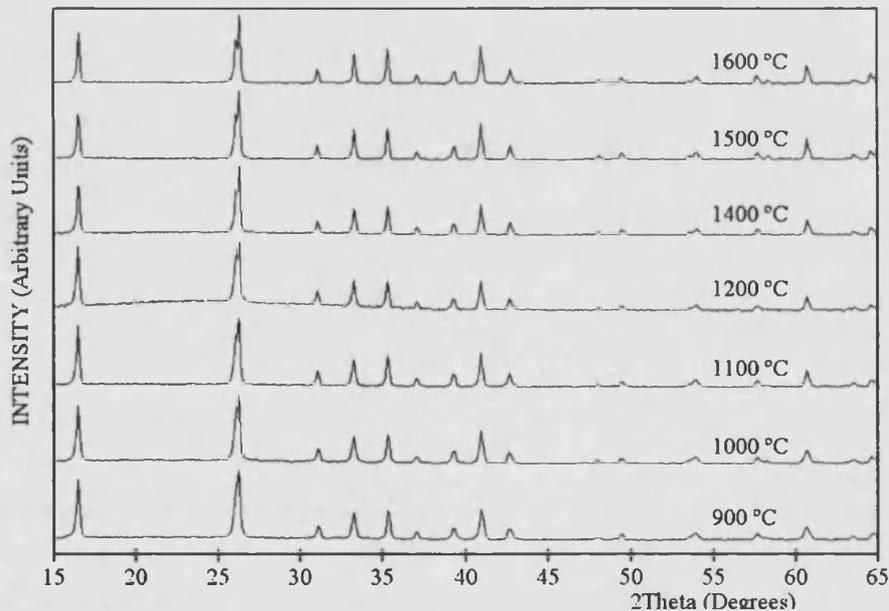


Figura 3.8: Difractogramas de RX de la evolución térmica del gel de composición nominal 2:1.

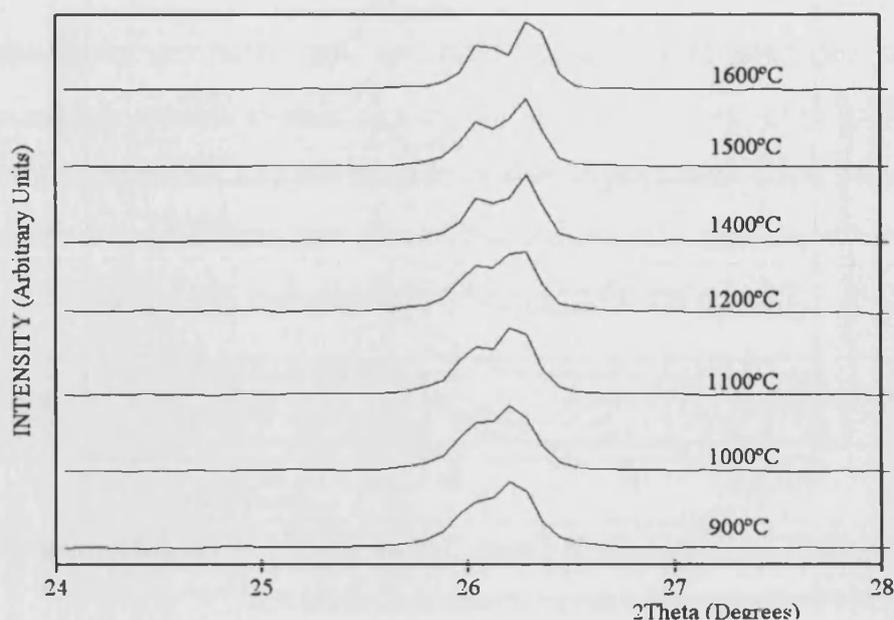


Figura 3.9: Desdoblamiento de los picos de difracción 120/210 para el gel de composición nominal 2:1 a diferentes temperaturas.

Análisis mediante espectroscopia infrarroja

Con el objetivo de estudiar cualitativamente la evolución estructural y composicional de las mullitas formadas a medida que aumenta la temperatura de calcinación, se han registrado los espectros IR de los geles 2:1 y 3:2 secos y tratados térmicamente, que se muestran en las figuras 3.10 y 3.11.

Para las dos composiciones se observa que cuando se calcinan los geles a temperatura igual o superior a 900°C desaparecen las bandas anchas observadas en el gel seco y aparecen las bandas de vibración características de la mullita situadas a 1170, 1130, 905, 845, 750 y 560 cm^{-1} [25]. Adicionalmente se observa que al aumentar la temperatura las bandas aparecen mejor definidas. Las bandas situadas a 1170 y 1130 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión o alargamiento (*stretching*) del enlace Si-O de los tetraedros SiO_4 , análogamente las bandas a 905 y 845 cm^{-1}

corresponden a la vibración de tensión del enlace Al-O de los tetraedros AlO_4 . La banda a 750 cm^{-1} se debe a la vibración de deformación o flexión (*bending*) de T-O-T en los tetraedros TO_4 , y por último la banda a 560 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión del enlace Al-O en los octaedros AlO_6 [23, 25].

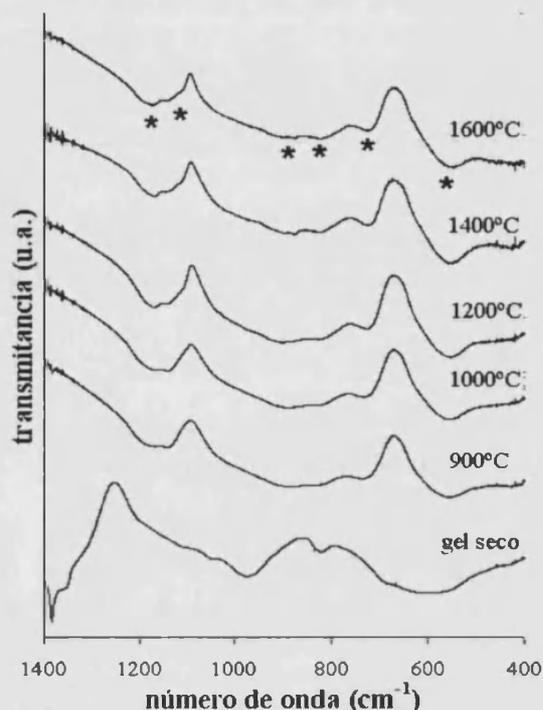


Figura 3.10: Espectros IR del gel precursor de mullita 2:1 tratado térmicamente a diferentes temperaturas y con una velocidad de calcinación de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ (* son las bandas de vibración características de mullita).

La composición química relativa de la mullita puede obtenerse de forma cualitativa gracias a la espectroscopia IR, ya que está relacionada con la intensidad relativa de las bandas situadas a 1130 y 1170 cm^{-1} . Cuando la composición química de la mullita es rica en Al_2O_3 , la banda situada en 1130 cm^{-1} es más intensa que la banda a 1170 cm^{-1} [25, 26, 52]. Para los geles de las dos composiciones nominales de mullita 3:2 y 2:1 se observa que, a bajas temperaturas, la banda situada a 1130 cm^{-1} es más intensa lo que indica que

inicialmente cristaliza una mullita más rica en alúmina. A medida que aumenta la temperatura aumenta la intensidad de la banda centrada a 1170 cm^{-1} por tanto las mullitas son más ricas en SiO_2 . Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante DRX citados anteriormente, donde se observaba el desdoblamiento de los picos de índices de Miller (120) y (210) a medida que aumentaba la temperatura de calcinación.

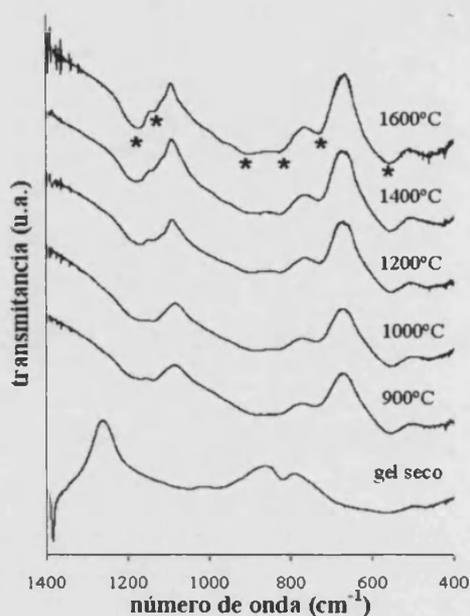


Figura 3.11: Espectros IR del gel precursor de mullita 3:2 tratado térmicamente a diferentes temperaturas y con una velocidad de calcinación de $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

Análisis mediante resonancia magnética nuclear

Con la resonancia magnética nuclear obtenemos información estructural de las muestras y podemos conocer el entorno químico de un determinado átomo. En el caso de los aluminosilicatos, como la mullita, el estudio se realiza sobre los núcleos ^{27}Al y ^{29}Si .

En general los aluminosilicatos presentan tres señales en el espectro de ^{27}Al situadas en los rangos 50-80, 30-40 y (-10)-15 ppm que corresponden a entornos tetra, penta y hexacoordinados (AlO_4 , AlO_5 y AlO_6 respectivamente). Sin embargo, en la bibliografía existe cierta controversia respecto a los resultados de ^{27}Al -RMN obtenidos para la mullita. Algunos autores citan la presencia de estas tres señales características [30, 32, 33], y otros autores solo observan la presencia de dos señales correspondientes a los entornos tetra y hexacoordinados [54, 55]. En el caso del ^{29}Si , hay autores que citan la existencia de una única señal de mullita a -87 ppm [54] y otros autores observan otras dos señales adicionales a -90 y -94 ppm [56, 57]. La primera señal podría atribuirse a los átomos de Si que presentan una ordenación Al/Si en la estructura de la mullita (dominios localmente ordenados) mientras que las otras dos señales se asociarían con la estructura inconmensurable de la mullita [53]. Estas diferencias observadas deben atribuirse a la distinta naturaleza de las muestras a partir de las que se obtiene la mullita, como por ejemplo a partir de calcinación de caolinita o mediante pirólisis. De nuevo, los estudios de MAS aplicados a la obtención de mullitas a partir de geles monofásicos son escasos.

Se han registrado los espectros de ^{27}Al de los geles de composición nominal 2:1 y 3:2 tanto secos como tratados térmicamente a distintas temperaturas finales, figura 3.12.

Se observa que el gel seco presenta un pico muy intenso sobre 5 ppm y un pico poco intenso sobre 45 ppm que se asocian a una coordinación octaédrica y tetraédrica para el aluminio. Así que en el gel seco el aluminio ocupa básicamente posiciones hexacoordinadas y no se observa señal correspondiente a un índice de coordinación cinco.

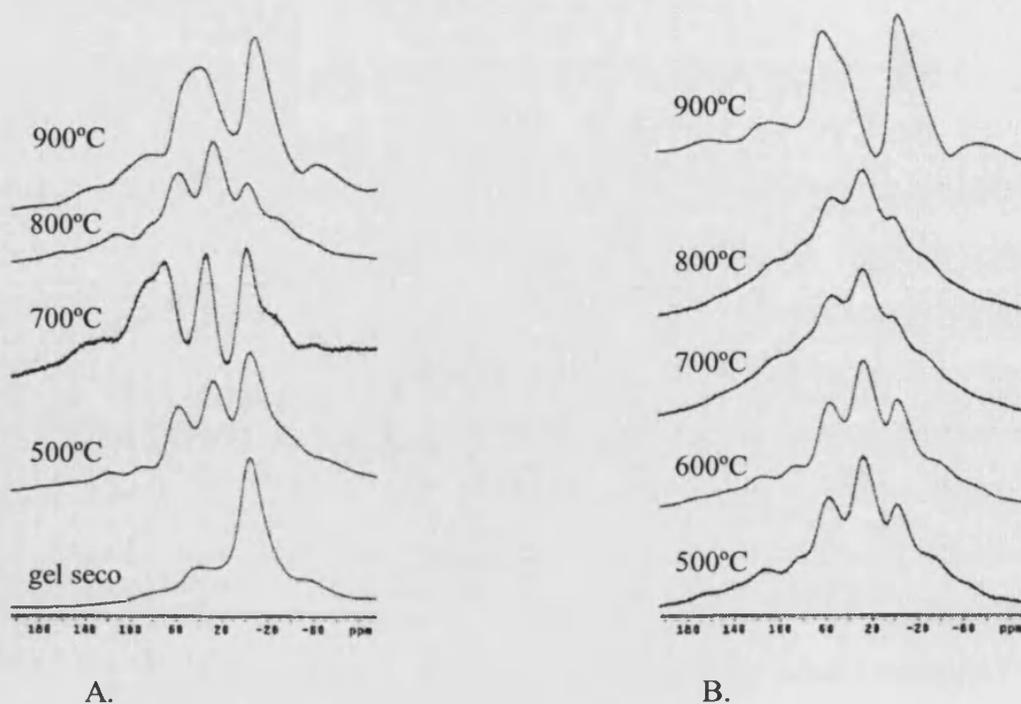


Figura 3.12: Espectros de ^{27}Al -RMN: A. gel 2:1. B. gel 3:2. Las muestras se han tratado a distintas temperaturas y a una velocidad de calcinación de $30^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Cuando los geles de las dos composiciones nominales, 2:1 y 3:2, se calcinan a bajas temperaturas, de 500 a 800°C , aparece una señal en el rango 30 - 40 ppm que corresponde al aluminio de índice de coordinación cinco. Está señal suele detectarse cuando la muestra presenta fase amorfa, justo antes de la cristalización de mullita [30]. Esta señal desaparece a 900°C para los dos geles, cuando ya se ha formado la mullita, y a esta temperatura se hace de nuevo intensa la señal del aluminio hexacoordinado. En todos los espectros se observan unas bandas adicionales a las citadas, corresponden a bandas de rotación características de la técnica MAS y que por tanto no deben ser tenidas en cuenta. A partir de los espectros obtenidos es difícil la cuantificación debido a que las señales son anchas y presentan solapamiento. Sin embargo cualitativamente se puede observar que al aumentar la temperatura hasta 800°C la intensidad de la señal de la pentacoordinación

aumenta y la de hexacoordinación disminuye, manteniéndose aproximadamente constante la de tetracoordinación.

A mayores temperaturas (figura 3.13), la mullita ya está formada y el espectro no sufre variaciones apareciendo dos señales correspondientes a un índice de coordinación seis (corresponde a la señal más intensa) y cuatro. Se observa que esta última señal está formada a su vez por dos señales que se asignan a átomos de aluminio en posición tetraédrica T (señal sobre 60 ppm) y átomos de aluminio en posición tetraédrica T* (señal sobre 44 ppm) [30].

Estos resultados indican que en el proceso de formación de la mullita hay una reorganización de los átomos de aluminio en la estructura pasando por un estado intermedio de índice de coordinación cinco que desaparece al formarse la mullita a partir de 900°C, cuando el aluminio pasa de dicha coordinación inestable a una forma hexacoordinada y tetracoordinada más estables.

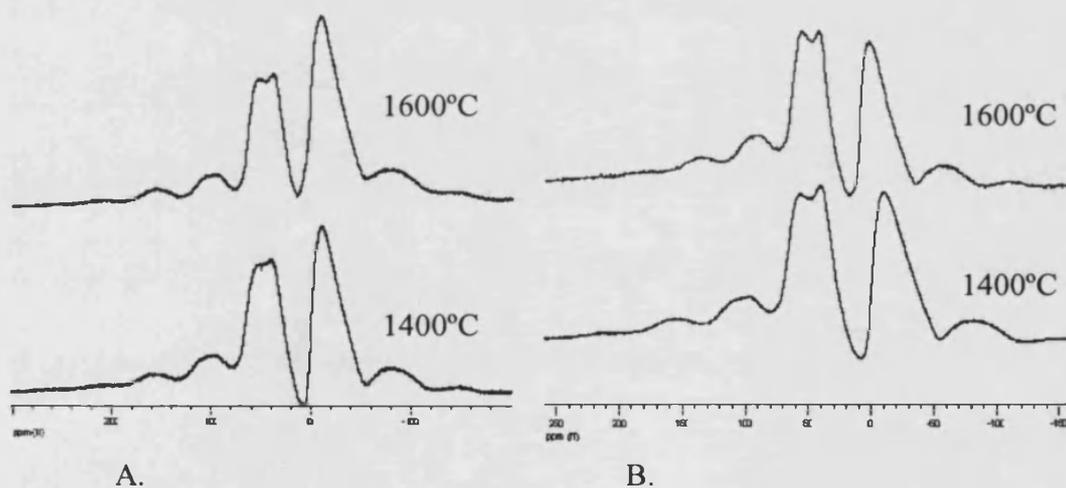


Figura 3.13: Espectros de ^{27}Al -RMN: A. gel 2:1. B. gel 3:2. Las muestras se han calcinado a altas temperaturas y a una velocidad de calcinación de 30°C/minuto.

El espectro de ^{29}Si del gel de composición nominal 3:2 tratado a 800°C y 1100°C se presenta en la figura 3.14. Se han seleccionado estas dos temperaturas porque, según DRX, a 800°C se ha formado una pequeña cantidad de mullita junto con gran cantidad de fase amorfa mientras que a 1100°C la mullitización es mayor. Esto también se observa en los espectros de ^{29}Si en los que se detecta una única señal sobre (-80) ppm que se atribuye a un entorno tetraédrico. La diferencia en la anchura de las señales está indicando que la muestra tratada a 800°C es menos cristalina que la muestra tratada a 1100°C. Para la mullita de composición nominal 2:1 se ha obtenido un resultado similar, por lo que no se muestran sus espectros.

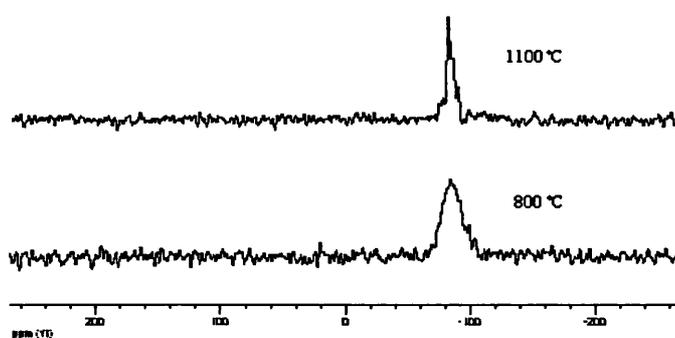


Figura 3.14: ^{29}Si -RMN del gel 3:2 seco y calcinado a 800 y 1100°C (30°C/minuto).

3.3.3. *Determinación de los parámetros de celda*

Para la determinación de los parámetros reticulares se han aplicado los programas informáticos POWCAL (powder-calculation) y LSQC (least square minimization with a quadratic inequality constraint), los cuales fueron desarrollados en el Departamento de Química de la Universidad de Aberdeen (Reino Unido).

En primer lugar se registra el difractograma de RX de la muestra mezclada con una cantidad perfectamente conocida de patrón interno. El patrón debe elegirse considerando que debe ser una fase estable, que tenga picos de difracción intensos y además que éstos no solapen con los picos de difracción propios de las fases cristalinas de la muestra en estudio. Como patrones suelen emplearse corindón, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-SiO}_2$ o CaF_2 .

El programa POWCAL hace una corrección de los valores de 2θ (ángulos donde aparecen los picos de difracción característicos de un material) y/o d (distancia entre planos reticulares) de la muestra teniendo en cuenta las desviaciones entre las posiciones experimentales de los picos del patrón interno y sus posiciones teóricas que aparecen en las fichas de difracción (del fichero JCPDS, "*Joint Committee Powder Diffraction Standards*"), con el objetivo de cuantificar los errores experimentales como los asociados a la preparación de la muestra o al equipo de DRX utilizado. Como se ha obtenido un difractograma conjunto de la muestra y el patrón, esa desviación que se ha estimado para el patrón será igual para la muestra que se está estudiando. Para la aplicación de este programa se requieren varios parámetros: los valores experimentales de 2θ del patrón y de la muestra problema que se obtienen a partir del registro de RX y los valores de d teóricos del patrón que se consultan en la ficha PDF correspondiente. En nuestro caso se ha utilizado fluorita como patrón cuyo número de ficha PDF es 350816.

Con los datos de la muestra corregidos mediante el programa POWCAL y teniendo en cuenta la simetría del sistema cristalino de la muestra (si es cúbico, hexagonal, tetragonal...), el programa LSQC calcula los parámetros reticulares aplicando un proceso iterativo de mínimos

cuadrados a partir de los valores estándar de la muestra recogidos de la ficha PDF (en nuestro caso la ficha PDF de la mullita es 150776). Para la aplicación de este programa se necesitan diversos parámetros: los valores de d de la estructura corregidos mediante el POWCAL, los correspondientes índices de Miller (hkl) y los parámetros reticulares (a , b , c , α , β , γ) que aparecen en la ficha PDF, así mismo se necesitan una serie de números que indican las restricciones de simetría (constraints) propias del sistema cristalino.

Se han obtenido los parámetros de celda unidad de la mullita para las composiciones nominales 2:1 y 3:2 tratadas térmicamente desde 900 a 1600°C:

Tabla 3.II: Parámetros de celda unidad para el gel 2:1 tratado a diversas temperaturas con una velocidad de calentamiento de 30°C/minuto. Los datos se han obtenido para 11 reflexiones y la desviación estándar está calculada a partir de tres medidas.

Temperatura(°C)	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
900	7.591(2)	7.689(2)	2.8836(3)	168.32(1)
1000	7.587(2)	7.688(2)	2.8838(3)	168.02(1)
1100	7.583(2)	7.683(2)	2.8841(4)	168.03(1)
1200	7.574(4)	7.684(4)	2.8880(7)	168.07(1)
1400	7.577(2)	7.682(2)	2.8861(3)	167.98(1)
1500	7.571(2)	7.682(2)	2.8856(4)	167.82(1)
1600	7.568(1)	7.684(1)	2.8854(1)	167.79(1)

Tabla 3.III: Parámetros de celda unidad para el gel 3:2 tratado a diversas temperaturas con una velocidad de calentamiento de 30°C/minuto. Los datos se han obtenido para 11 reflexiones y la desviación estándar está calculada a partir de tres medidas.

Temperatura(°C)	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
900	7.58(4)	7.696(4)	2.8788(7)	167.87(1)
1000	7.585(3)	7.684(2)	2.8804(4)	167.88(1)
1100	7.574(3)	7.688(3)	2.8812(5)	167.77(1)
1200	7.559(3)	7.688(2)	2.8835(4)	167.55(1)
1400	7.546(2)	7.693(1)	2.8828(3)	167.34(1)
1500	7.539(3)	7.693(2)	2.8822(4)	167.17(1)
1600	7.540(2)	7.693(2)	2.8822(4)	167.18(1)

Los datos obtenidos muestran que los parámetros de celda varían en función de la composición nominal de la mullita y evolucionan con la temperatura.

En la figura 3.15 se observa que, para las dos composiciones nominales, el parámetro a va disminuyendo al aumentar la temperatura de una forma aproximadamente lineal y a partir de 1500°C permanece prácticamente invariable. Diversos autores han establecido que existe una relación proporcional entre el parámetro a y la composición química de la mullita, en concreto en lo que se refiere al porcentaje molar de Al_2O_3 que tiene la muestra [26-28]. La disminución de a al aumentar la temperatura está indicando que la primera mullita que se forma es más rica en alúmina y evoluciona para formar mullita de composición próxima a la nominal. A

partir de los 1500°C se estabiliza dicha disminución lo que indica que se ha alcanzado el equilibrio y a partir de esta temperatura la mullita formada ya tiene composición próxima a la nominal. Es interesante destacar el comportamiento anómalo que presenta el parámetro a en la muestra 329 (la nomenclatura se puede consultar en el Anexo I) que tiene un valor menor que el de la muestra 320, indica que la mullita formada a 1000°C es más aluminosa que la formada a 900°C por lo que ésta presenta una composición más cercana a la estequiométrica que la muestra 320. Esto se observaba ya mediante DRX (figura 9) donde el desdoblamiento de los picos 120/210 era más acusado en la muestra de 900°C, lo que nos indicaba que era una mullita más ortorrómbica (más rica en sílice).

Adicionalmente se observa que las muestras de composición nominal 3:2 tienen valores del parámetro a menores que las muestras 2:1 para todas las temperaturas. Esto nos dice que las muestras 2:1 tienen un mayor contenido de alúmina, tal y como cabía esperar.

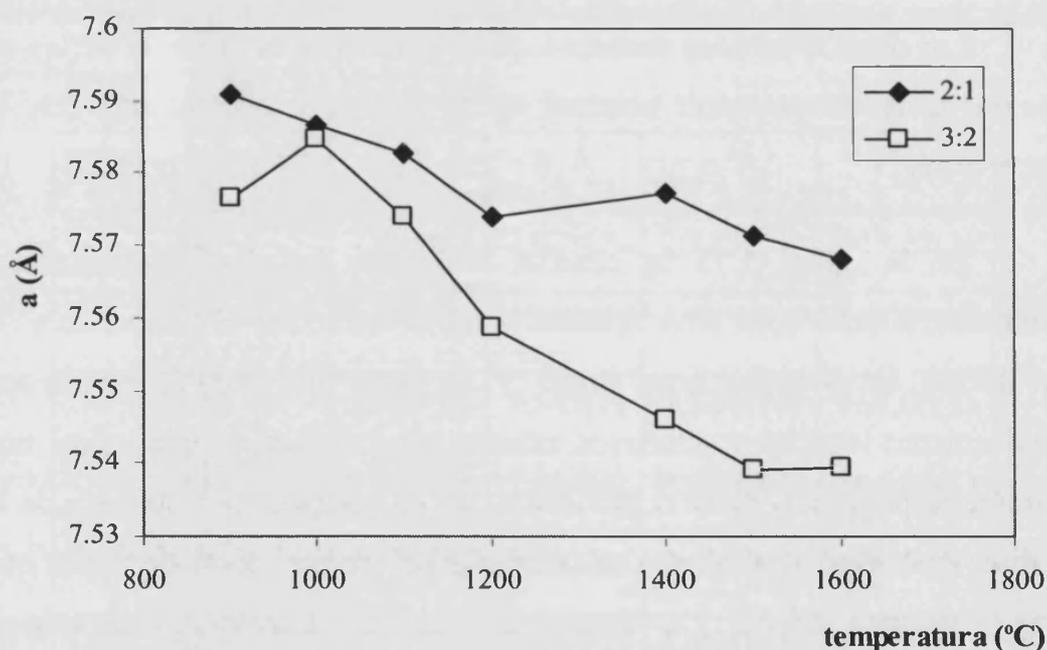


Figura 3.15: Variación del parámetro de celda a en función de la temperatura para las muestras de composición nominal 2:1 y 3:2.

Hay autores que han deducido ecuaciones que permiten estimar el contenido de alúmina a partir del parámetro a . Ban and Okada [29] establecieron la siguiente relación:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\% \text{molar}) = 1443 \cdot a - 1028.06$$

donde el parámetro a está medido en nm.

Por otro lado Gerardin et al [30] establecieron una ecuación que relaciona a medido en Å y la fracción molar de Al_2O_3 , X:

$$a = 7.2232 + 0.537 \cdot X(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

Aplicando las dos ecuaciones a los valores del parámetro a obtenidos para nuestras mullitas, se obtienen los resultados de las tablas 3.IV y 3.V:

Tabla 3.IV: Contenido molar de alúmina estimado para las muestras de mullita de composición nominal 2:1.

Muestra	% molar (Al_2O_3) (Ban and Okada)	% molar (Al_2O_3) (Gerardin et al.)
219	68.5	67.3
210	67.7	66.7
211	67.0	66.1
212	65.3	64.9
214	65.9	65.3
215	64.8	64.5
216	64.2	64.0

Tabla 3.V: Contenido molar de alúmina estimado para las muestras de mullita de composición nominal 3:2.

Muestra	% molar (Al ₂ O ₃) (Ban and Okada)	% molar (Al ₂ O ₃) (Gerardin et al.)
329	65.8	65.2
320	67.3	66.4
321	65.3	64.9
322	62.5	62.6
324	60.1	60.8
325	58.8	59.8
326	58.9	59.9

Para las muestras de composición nominal 3:2 el contenido de alúmina disminuye desde aproximadamente un 66% molar a 900°C a aproximadamente un 60% molar a 1600°C, datos que coinciden con los resultados obtenidos por diversos autores [26, 28-30, 46, 49]. Sin embargo el contenido en alúmina estimado para las muestras de composición nominal 2:1 es ligeramente inferior al encontrado en la bibliografía.

Parmentier and Vilminot [42] aplicando un tratamiento térmico largo a bajas temperaturas (950° C/24 h) obtuvieron una mullita con un alto contenido en alúmina, entre 67.6% molar a 71.2 % molar.

Aksay et al. [1] establecieron que a bajas temperaturas, aproximadamente 1000°C, se obtiene una mullita tetragonal rica en alúmina cuyo contenido es de 74 % molar. Cuando las temperaturas son más altas, aproximadamente 1200°C, el contenido en alúmina disminuye hasta un valor similar al de la mullita estequiométrica, 60 % molar.

Y Cameron [22] muestra la posibilidad de obtener una mullita tetragonal con una composición del 79 % molar en alúmina, sin embargo no existe información de mullitas con composición química superior al 77.3 % molar que pueda confirmar esta hipótesis.

En la figura 3.16 se muestra la evolución del parámetro de celda b en función de la temperatura para las dos composiciones nominales. Se observa que las mullitas de las dos composiciones muestran un comportamiento distinto. En el caso de la mullita de composición nominal 2:1 podemos decir que las variaciones en los valores del parámetro b no son muy acusadas y que dicho parámetro se mantiene aproximadamente constante al aumentar la temperatura. Sin embargo en el caso de la mullita 3:2 se observa un ligero aumento del parámetro b al aumentar la temperatura, a excepción del valor obtenido para 900°C, y a partir de los 1400°C permanece prácticamente constante debido a que se ha alcanzado el equilibrio.

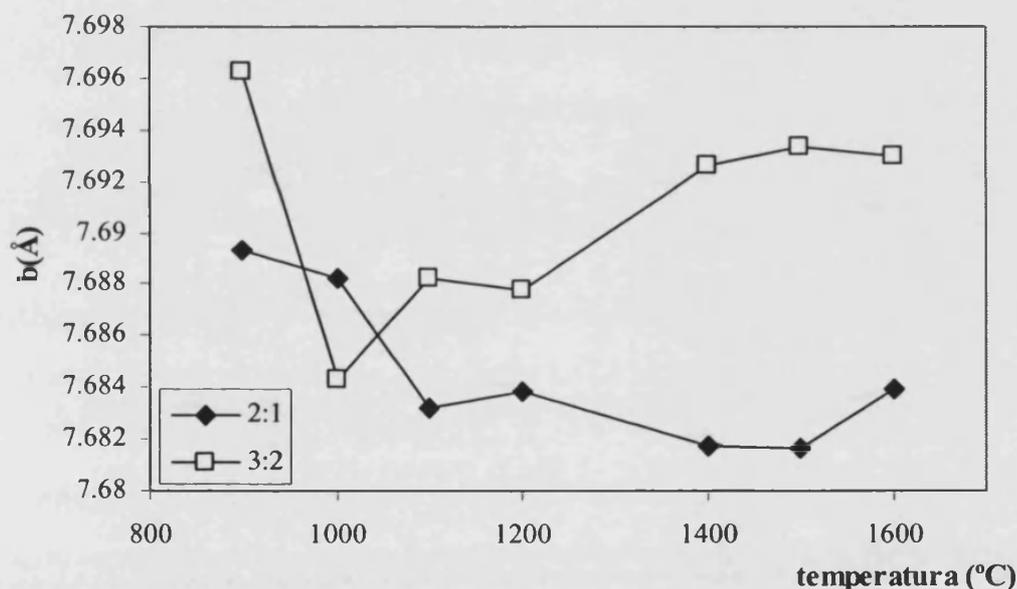


Figura 3.16: Variación del parámetro de celda b en función de la temperatura para las muestras de composición nominal 2:1 y 3:2.

En la figura 3.17 se observa que el parámetro c evoluciona para ambas muestras de forma similar. El parámetro c aumenta muy ligeramente hasta cierta temperatura, 1200°C, a partir de la cual se mantiene aproximadamente constante.

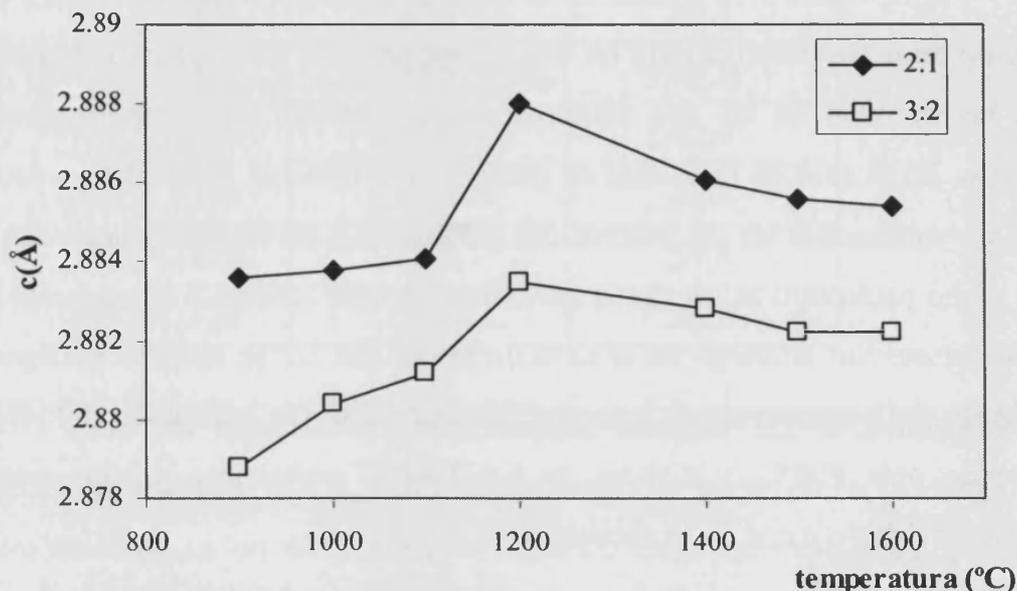


Figura 3.17: Variación del parámetro de celda c en función de la temperatura para las muestras de composición nominal 2:1 y 3:2.

Por último se representa la variación del volumen de la celda en función de la temperatura (figura 3.18).

En la mullita de composición nominal 3:2, el volumen de celda es aproximadamente constante a bajas temperaturas (hasta 1100°C) y después disminuye progresivamente al aumentar la temperatura hasta llegar a 1500°C donde de nuevo permanece aproximadamente constante. La mullita 2:1 también presenta una disminución del volumen al aumentar la temperatura pero esa variación es menos acusada que en el caso de la mullita 3:2.

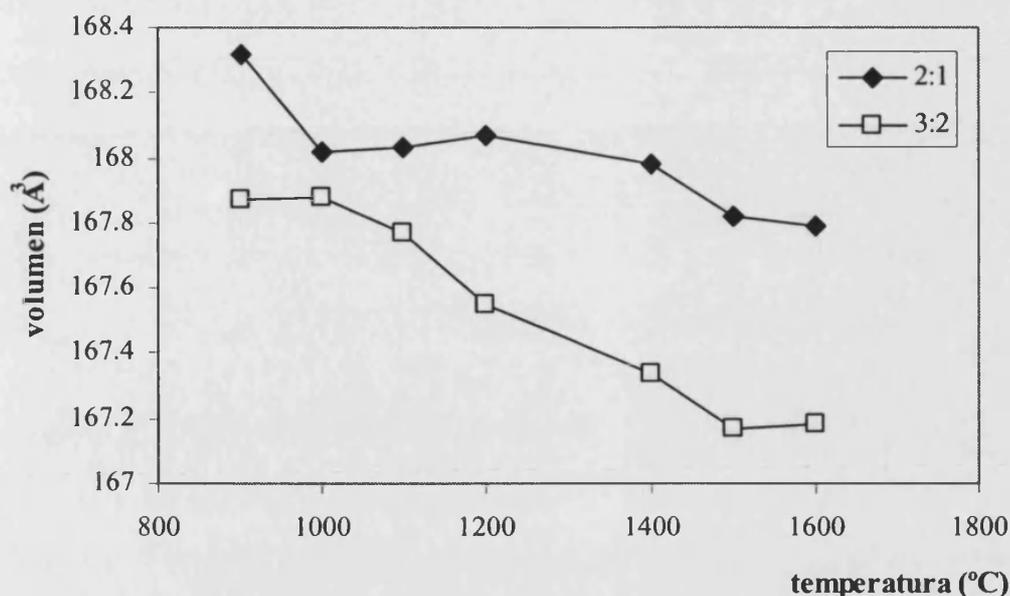


Figura 3.18: Variación del volumen de celda en función de la temperatura para las muestras de composición nominal 2:1 y 3:2.

3.4 CONCLUSIONES

Se han sintetizado y caracterizado geles monofásicos precursores de mullita de composición nominal 3:2 y 2:1 mediante espectroscopia infrarroja. La presencia de una red de enlaces Si-O-Al indica un elevado grado de homogeneidad química de los materiales de partida lo que permite el desarrollo de la fase mullita a bajas temperaturas.

El tratamiento térmico, a 30°C/minuto y manteniendo la temperatura final durante dos horas, de los geles precursores de ambas composiciones ha permitido la cristalización de mullita como única fase cristalina a temperaturas tan bajas como 900°C. A temperaturas superiores también se obtiene mullita como única fase cristalina lo que indica que el tratamiento térmico aplicado mantiene la homogeneidad química del sistema. La no homogeneidad se hubiera manifestado si como fase secundaria se hubiera obtenido espinela Al-Si.

En el proceso de formación de mullita a partir del gel precursor se produce una reorganización de los átomos de aluminio de la estructura pasando por un estado intermedio pentacoordinado poco estable a hexacoordinación y tetracoordinación a partir de la temperatura de formación de la mullita, es decir, a partir de 900 °C.

El desdoblamiento de los picos de difracción 120/210 observado mediante difracción de rayos X indica que la mullita formada a cualquier temperatura es ortorrómbica. El grado de ortorrómbicidad es más evidente en la mullita 3:2, como cabía esperar, ya que es una mullita más rica en sílice que la 2:1. Para las dos composiciones el grado de ortorrómbicidad aumenta con la temperatura lo que indica que a bajas temperaturas la mullita es más rica en alúmina. Cuando aumenta la temperatura la composición de la mullita evoluciona hacia una composición más próxima a la nominal.

La determinación del parámetro de celda a permite la estimación del contenido en alúmina de las mullitas para las diferentes temperaturas de estudio. El parámetro a disminuye al aumentar la temperatura por lo que el contenido en alúmina sigue la misma tendencia. Esto de nuevo indica que la primera mullita que se forma es más rica en alúmina y con la temperatura su composición evoluciona aproximándose a la composición nominal. A partir de los 1500 °C los valores del contenido en alúmina y del parámetro a se estabilizan ya que se ha alcanzado el equilibrio en el sistema y la mullita formada ya tiene una composición próxima a la nominal.

Para todas las temperaturas el contenido en alúmina es mayor para las muestras 2:1, tal y como cabía esperar. El contenido en alúmina estimado para la mullita 3:2 disminuye al aumentar la temperatura desde un 66 %

Preparación y caracterización de mullitas mediante técnicas sol-gel

molar a un 60 % molar, valores que se ajustan a los resultados recogidos en la bibliografía.

CAPÍTULO 4

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE MULLITAS NO DOPADAS

Se ha completado la caracterización de las mullitas 2:1 y 3:2 desde la perspectiva microestructural mediante técnicas de difracción de Rayos X y de microscopía electrónica. La estructura nanocristalina de la mullita constituye un nuevo foco de interés en las aplicaciones de este material.

4.1 INTRODUCCIÓN

La caracterización microestructural proporciona información sobre la morfología, tamaño y distribución de las fases presentes en un material. Las técnicas experimentales que suelen emplearse son la microscopía electrónica de transmisión y de barrido ya que nos permiten obtener una imagen de nuestra muestra y adicionalmente estimar ciertos parámetros como el tamaño promedio de partícula. Sin embargo un conocimiento más profundo de la microestructura se puede obtener mediante el análisis de perfil de espectros obtenidos por difracción de Rayos X. A partir de las características de los picos de difracción se puede obtener información del tamaño de partícula así como de las distorsiones o microtensiones que presenta el material.

Los estudios de la microestructura de la mullita mediante técnicas de DRX suelen referirse a esta fase obtenida a partir de caolinita y geles coloidales [45, 58, 59], y sin embargo existe poca información al respecto para la mullita obtenida a partir de geles monofásicos. Li and Thomson realizaron el estudio cinético de la formación de mullita a partir de geles monofásicos y midieron el tamaño de partícula a través de diversas técnicas: rayos X, TEM y BET. Determinaron que durante la formación de mullita en un rango de temperaturas desde 950 a 1200°C se observaba un tamaño de partícula constante de 20 nm [47].

Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica no destructiva esencial en el estudio de la microestructura de un material. Esto se debe a que las características microestructurales de una muestra condicionan la forma y anchura de sus picos de difracción. Comentaremos brevemente los conceptos

de cristalito y microdistorsión referidos a un material cristalino. Un cristalito puede definirse como un dominio de difracción coherente, es decir, un volumen pequeño en el que existe un orden perfecto. Los cristalitos se disponen muy próximos entre sí desorientados levemente unos respecto de otros en el interior de la muestra. Debido a esa desorientación la ley de Bragg ($n\lambda=2d\text{sen}(\theta)$) no se satisface para todos al mismo valor de θ y se produce un ensanchamiento de los picos de difracción. Las microdistorsiones se generan por el desplazamiento aleatorio de celdas unidad de sus posiciones ideales, y también originan un ensanchamiento de los picos de difracción.

Por tanto del análisis del ensanchamiento de los picos de un difractograma de RX se puede extraer una estimación de la microestructura de la muestra estudiada. Los métodos que realizan este tipo de análisis se denominan métodos de análisis por difracción de RX o de análisis de perfil.

Los métodos de análisis de perfil se basan en que el ensanchamiento de los picos de difracción se debe a dos contribuciones. Una debida al tamaño de cristalito y otra debida a las microdistorsiones. La primera es causada por la difracción incoherente de unos cristalitos (dominios) respecto de otros y la segunda se debe al desplazamiento de los átomos respecto de sus posiciones de referencia en la red cristalina. Estos métodos de análisis asumen que la forma de los picos se puede ajustar a funciones analíticas simples, como pueden ser las de Cauchy (Lorentz) o Gauss. La función matemática que suele ajustarse mejor a los perfiles experimentales de los picos de DRX es la función de Voigt, una convolución de las funciones de Lorentz y Gauss.

Para la aplicación de estos métodos se registra el difractograma de RX de la muestra obteniéndose los perfiles de los picos observados que se denominan perfiles experimentales (perfiles h). A continuación se

seleccionan un grupo de estas reflexiones y mediante una aplicación informática de modelado del perfil de los picos se ajustan a una función matemática como Voigt, pseudo-Voigt o Pearson VII. Para cada pico modelado se obtiene una serie de parámetros: intensidad del pico (I_0), anchura integral (β , donde $\beta = A/I_0$, siendo A el área del pico), la anchura a media altura del pico (“full width at half maximum”, FWHM o 2ω) y el factor de forma (Φ , donde $\Phi = \text{FWHM}/\beta$).

Se aplica el mismo procedimiento para obtener los perfiles instrumentales, perfiles g , con el fin de conocer la contribución instrumental al ensanchamiento del pico de DRX, que queda recogida en la llamada función instrumental que consiste en la variación del ensanchamiento instrumental con el ángulo de difracción (β_g vs $^\circ(2\theta)$). El perfil instrumental se determina registrando el difractograma de muestras patrones que son especies homogéneas, estables, bien cristalizadas y libres de microdistorsiones. Así el ensanchamiento producido por las características microestructurales de la muestra patrón se pueden considerar despreciables y en consecuencia el ensanchamiento observado será debido a las condiciones instrumentales. Como patrones suelen emplearse LaB_6 , SiO_2 , Al_2O_3 y ZnO .

A partir de los perfiles experimental e instrumental se podrá extraer la información microestructural de la muestra al obtener los perfiles corregidos o perfiles f (perfiles reales de la muestra analizada). Para la determinación de los perfiles f se pueden aplicar dos tipos de métodos, los métodos simplificados y los métodos de Fourier.

Los métodos simplificados, también llamados de anchura integral, se basan en la consideración de que los perfiles de pico tienen formas específicas (es decir que su forma se ajusta a una función matemática, Voigt o Pearson VII). A partir de los parámetros que definen la anchura de pico, β

y FWHM, se obtiene la información microestructural que viene expresada como valores promedio del tamaño de los cristalitas de la muestra y de sus microdistorsiones. Dentro de estos métodos encontramos el método de Langford y el método de Williamson-Hall.

Los métodos de Fourier se basan en la representación de los perfiles mediante series de Fourier (expresión matemática que, por describir el perfil del pico, contiene información relativa al tamaño de los cristalitas y a las distorsiones reticulares). El método más usado es el de Warren-Averbach el cual no presupone que los perfiles de los picos tengan una forma determinada. Con este método se obtiene información sobre distribuciones de los tamaños de cristalito y de las distorsiones de red de la muestra.

Existen dos diferencias esenciales entre los dos tipos de métodos. Mientras que en los métodos simplificados el ajuste de los perfiles a la modelización matemática puede llevarse a cabo con un solo pico (aunque lo aconsejable es analizar un conjunto de picos seleccionados por su intensidad y por presentar escaso o nulo solapamiento), en los métodos de Fourier se trabaja con parejas de reflexiones. Y la segunda diferencia es que el tamaño de cristalito que se determina no tiene la misma definición. En los métodos simplificados se halla ϵ_{β} que es el tamaño de cristalito aparente medido en relación al volumen (tamaño promediado a volumen) y que se define como “el valor medio de los espesores de los dominios en la dirección normal al plano de reflexión promediado al volumen total de la muestra difractante”. Y en los métodos de Fourier se determina el tamaño de cristalito aparente promediado a área, ϵ_F , que se define como “el valor medio de la altura de las columnas de celdas perpendiculares a los planos de reflexión de los cristalitas”.

El método de Langford [60-62] considera que los perfiles de línea h y g se ajustan a una función tipo Voigt, que es una convolución de una curva de tipo Cauchy (perfil Lorentziano) y una curva tipo Gauss. Las dos principales contribuciones microestructurales al ensanchamiento de los picos de difracción, tamaño de los cristalitas y distorsiones, originan perfiles distintos. Los efectos debidos al tamaño producen una distribución de intensidades de tipo lorentziano, mientras que las tensiones dan lugar a una distribución gaussiana. Para poder ajustar las reflexiones del difractograma a esta función analítica se deben cumplir dos condiciones: que los perfiles sean simétricos y que el parámetro de forma Φ esté comprendido entre el límite Lorentziano ($\Phi = 0.6366$) y el límite Gaussiano ($\Phi = 0.9394$). Por tanto una desventaja directa de este método es que no se puede aplicar a aquellas muestras que presenten difractogramas con perfiles marcadamente asimétricos o cuyo parámetro de forma no esté dentro de los límites citados. A partir de la anchura integral observada, β_h , corregida con la contribución instrumental se obtiene la anchura integral corregida, β_f , separada en las dos componentes, la gaussiana (β_{fG}) y la lorentziana (β_{fL}). La componente lorentziana es la que está relacionada con el ensanchamiento producido por el tamaño de cristalito por lo que β_{fL} se transforma a unidades del espacio recíproco: $\beta_{fL}^* = \beta_{fL} \cos \theta/\lambda$ y se obtiene de forma directa el tamaño de cristalito aparente como $\varepsilon_\beta = (\beta_{fL}^*)^{-1}$.

El método de Williamson-Hall [63] se basa en la representación gráfica de β_f^* vs d^* , donde β_f^* es la expresión de β_f en unidades de espacio recíproco ($\beta_f^* = \beta_f \cos \theta/\lambda$, siendo β_f la anchura integral del pico) y d^* es la distancia entre planos reticulares en unidades de espacio recíproco ($d^* = 2\text{sen}\theta/\lambda$). Los parámetros de tamaño y distorsión pueden obtenerse a partir

de la representación gráfica de β_f^* vs d^* que corresponde a la siguiente ecuación aproximada:

$$\beta_f^* = (\epsilon_{WH})^{-1} + 2\epsilon_{WH} d^*$$

donde ϵ_{WH} es el tamaño aparente de cristalito obtenido por la intersección de la línea recta representada con el eje de las ordenadas y ϵ_{WH} es el parámetro de distorsión obtenido de la pendiente de la línea recta representada.

Si los valores de β_f^* se encuentran en una línea horizontal, no existe pendiente y el ensanchamiento del pico debido a las tensiones es despreciable, obteniéndose que los cristales son en promedio esféricos debido a que todas las reflexiones presentan el mismo valor de anchura integral recíproca. Sin embargo cuando la representación de los valores de β_f^* para una muestra, correspondientes a reflexiones de diferentes direcciones cristalográficas, se encuentran en varias líneas horizontales, el ensanchamiento debido a las tensiones sigue siendo despreciable puesto que la recta no presenta pendiente pero en este caso el cristalito presenta anisotropía ya que se obtendrían diferentes valores de ϵ_{WH} para cada una de las rectas representadas, es decir, para cada una de las direcciones consideradas.

El método de Warren-Averbach es el más preciso ya que separa la contribución del tamaño y de la microdistorsión al ensanchamiento de los picos a partir del análisis conjunto de dos perfiles de difracción. Se deben seleccionar pares de reflexiones de órdenes múltiplos como 100-200, 100-300 o 111-222, 222-333 etc. El método se basa en que los coeficientes de Fourier para el perfil de línea corregido o perfil f , $A(n, l)$ donde n es el número armónico de Fourier y l es el orden de reflexión, se pueden expresar

como el producto de un coeficiente de tamaño $A^S(n)$ y un coeficiente de tensión o distorsión $A^D(n, l)$. El coeficiente correspondiente al tamaño de cristalito no depende del orden de reflexión mientras que el correspondiente a las tensiones si que es dependiente. Los coeficientes de Fourier quedan así expresados en función de una distancia perpendicular a los planos de difracción: $L = n \cdot a$ (longitud de la celda unidad a lo largo de la dirección [001]). La pendiente de la representación de $A^S(n)$ frente a L corresponde al valor del tamaño aparente de cristalito llamado ϵ_F . Si además se asume que las tensiones podrían ensanchar el pico simétricamente, se puede expresar el parámetro de distorsión como RMS que es la raíz cuadrada de la distorsión reticular correspondiente, por convenio, a un valor de $L = 50 \text{ \AA}$ [62].

La ventaja de los métodos de Fourier frente a los métodos simplificados es que con los primeros se obtiene una distribución de tamaños de cristalito además de un valor promedio, pero presentan la desventaja de que las colas del pico de difracción no las ajusta de forma precisa al modelo matemático aplicado, lo que hace que los métodos de Fourier sean difícilmente aplicables cuando hay un solapamiento significativo de picos en el difractograma. No obstante, conviene destacar que las aplicaciones informáticas actuales permiten acceder a la información microestructural de una muestra aun en el caso de que los picos a analizar se encuentren solapados, siempre que no haya excesiva proximidad en la posición angular.

Técnicas microscópicas

Las técnicas microscópicas, principalmente la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM), se aplican en la caracterización microestructural de los materiales.

Diversos trabajos se refieren a la aplicación de estas técnicas al estudio microestructural de las mullitas.

Wei and Halloran [34, 35] aplicaron SEM y TEM al estudio de la formación de mullitas a partir de geles difásicos. Las observaciones microscópicas les permitieron exponer que la formación de mullita ocurre mediante nucleación y posterior crecimiento de los cristales a través de un mecanismo controlado por la pequeña difusión de las especies reactivas en la interfase. Los granos de mullita que se forman en estos geles tienen una morfología equiaxial y los tamaños de estos granos están distribuidos al azar.

Li and Thomson [36] estudiaron mullitas con diferentes composiciones nominales, obtenidas a partir de geles difásicos, mediante SEM. Observaron que existían diferencias microestructurales entre las mullitas de distinta composición: el gel de composición $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (6:1) presentaba unos granos de mullita de morfología equiaxial mientras que en la composición 3:1 y otras composiciones menos aluminosas (2:1 y 1:1) los granos observados presentaban anisotropía. El crecimiento anisotrópico de los granos va acompañado de la presencia de fase líquida en el medio de reacción.

Epicier [65] estudió la estructura de mullita 3:2 policristalina mediante microscopía electrónica de alta resolución que permite realizar una descripción atómica detallada de defectos puntuales como la presencia de las vacantes de oxígeno. Con esta técnica, Epicier confirma que la distribución de vacantes de oxígeno en la estructura de la mullita se produce al azar.

Shin et al. [66] estudiaron la mullitización de un sistema multicomponente formado por alúmina, caolín, cuarzo, feldespato y talco,

mediante SEM. Y establecieron que la mullitización tenía lugar en tres estadios a medida que aumenta la temperatura: primero se produce la nucleación de la mullita que depende de la disolución de alúmina en la fase vítrea, a continuación se da una mullitización abundante a partir de esa fase vítrea y por último, el consumo de dicha fase conlleva una disminución de la velocidad de mullitización. La mullita obtenida a partir de estos reactivos presenta una morfología elongada (cristales con forma de aguja).

Las técnicas microscópicas también se han aplicado al estudio de la mullita generada en materiales cerámicos [37, 38]. Sin embargo existen pocos trabajos referidos a mullita obtenida a partir de geles monofásicos. Nuestro grupo de investigación ha estudiado la evolución microestructural de la mullita 2:1 obtenida a partir de gel monofásico [39]. Se obtienen granos de mullita equiaxiales que aumentan de tamaño (crecen de 250 nm a 500 nm) al aumentar la temperatura desde 900° a 1600°C. Cristales de morfología y tamaño semejantes se obtienen también para el caso de la mullita 3:2.

En esta etapa se ha completado la caracterización de las mullitas no dopadas desde el punto de vista microestructural. El objetivo principal ha sido conocer si existe alguna relación entre la composición química y el tamaño y forma de los granos desarrollados en las mullitas 2:1 y 3:2 para cada temperatura final del tratamiento térmico. Para ello se ha estimado el tamaño de cristalito y las microtensiones presentes en las mullitas a través de tres métodos de análisis de perfil: Langford, Williamson-Hall y Warren-Averbach. Además se ha estudiado la morfología de los cristalitos y de los granos generados a partir de los geles monofásicos mediante técnicas de microscopía electrónica: SEM y TEM.

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Técnicas experimentales de caracterización

- Difracción de Rayos X de polvo

Los parámetros microestructurales de las muestras, tamaño aparente de cristalito y microtensiones, se han obtenido aplicando los métodos de Langford, de Williamson-Hall y de Warren-Averbach. Los difractogramas de rayos X de polvo se obtuvieron en un equipo Siemens modelo D-5000 con monocromador de grafito trabajando a 30 mA y 40 KV. Se utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$. Los registros se realizaron con técnica de barrido con un programa en el intervalo $10\text{-}110^\circ(2\theta)$ acumulando señal durante 20 segundos cada 0.02° .

- Microscopía electrónica de barrido, SEM

La información microestructural de las muestras se ha obtenido con un microscopio de emisión de campo Hitachi S-4100, trabajando a 30 kV. Las observaciones se han realizado sobre muestras en polvo atacadas con HF 20% vol. durante un tiempo que varía en función de la muestra tratada, entre 2 y 4 minutos. El ataque ácido permite la eliminación de parte de la fase vítrea y mejora la observación de las fases cristalinas de interés. Las muestras se han dispersado en etanol con ayuda de un equipo de ultrasonidos y se han goteado sobre un portamuestras de aluminio, posteriormente se han recubierto de una fina capa de oro/paladio para favorecer la conductividad de los electrones en la superficie de la muestra.

- Microscopía electrónica de transmisión, TEM

Las muestras también se observaron con un microscopio de transmisión Jeol-1010, trabajando a 100 kV. La preparación de las muestras



ha consistido en ataque ácido con HF 20% vol., dispersión en etanol en un equipo de ultrasonidos y goteo de la muestra en un portamuestras que es una rejilla de cobre recubierta con una película de polímero agujereada (formvar).

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. *Análisis microestructural mediante RX*

Para la estimación del tamaño aparente de cristalito y de las microdistorsiones de una muestra se registra su difractograma de RX. Los perfiles de los picos de difracción seleccionados se ajustan a una función matemática modelo, que en nuestro caso ha sido pseudo-Voigt o Pearson VII, mediante la aplicación informática PROFILE de Bruker/Socabim. Para la determinación experimental de los perfiles de línea instrumentales se ha procedido de forma similar utilizando como material de referencia estándar LaB₆ (SRM 660a) proporcionado por el NIST (National Institute of Standards and Technology).

Los ficheros así obtenidos mediante el programa PROFILE para el patrón y la muestra se introducen como ficheros de entrada en los programas que aplican los métodos citados. El análisis de Langford se llevó a cabo mediante una aplicación informática (facilitada por el Dr Louër, de la universidad de Rennes) a partir de la cual se obtienen los parámetros $\epsilon_{\beta L}$ y E_L que son el tamaño aparente de cristalito y la microdistorsión respectivamente. Con la aplicación de este programa también se obtienen los parámetros β^* y d^* (anchura integral y espaciado entre planos reticulares, ambos en unidades recíprocas) que se emplean en la representación de Williamson-Hall. Esta representación gráfica se emplea como una primera

aproximación al problema ya que nos permite conocer a qué efectos se debe el ensanchamiento observado para el pico que se está estudiando.

El método de Warren-Averbach se aplicó mediante el programa WIN-CRYSIZE de Bruker. Las reflexiones de DRX de la mullita seleccionadas para la aplicación de este método han sido las parejas 110/220 y 001/002 a partir de las cuales se puede determinar el tamaño promedio de los cristalitas de mullita, ϵ_F , a lo largo de las direcciones cristalográficas [110] y [001] respectivamente. También se obtiene la microdistorsión como el parámetro RMS que es la raíz cuadrada de la distorsión reticular correspondiente a un valor de L de 50 Å.

Aplicación de los métodos simplificados

El primer estudio de las mullitas no dopadas ha consistido en la elaboración de la representación gráfica de β_f^* vs d^* para las mullitas 2:1 y 3:2 tratadas a diferentes temperaturas durante 2 h, figuras 4.1 y 4.2 respectivamente.

La representación de Williamson-Hall es una manera directa de conocer, en una primera aproximación, a qué factores se debe el ensanchamiento de los picos de difracción. Se pueden obtener cuatro tipos de representaciones básicas. El primer caso consiste en la obtención de una recta horizontal o que tenga una pendiente muy pequeña, indicaría que el ensanchamiento debido a las distorsiones es nulo o muy pequeño y que podríamos considerarlo despreciable, además al encontrarse todos los valores de β_f^* en una misma recta, se tiene que la anchura integral es independiente de los índices hkl lo que indica que los cristalitas son en promedio esféricos, y se obtendría el tamaño de cristalito del corte de la recta con las abscisas. El segundo caso consistiría en que los valores de β_f^* de

una muestra, correspondientes a diferentes grupos de reflexión, se encuentran en varias líneas horizontales. De nuevo la contribución de las tensiones al ensanchamiento son despreciables pero en este caso el cristalito presenta anisotropía ya que la anchura integral presenta distintos valores para las diferentes direcciones estudiadas. El tercer caso corresponde a que los valores de β_f^* se encuentran en una línea recta que corta con el origen, se tendrían cristales de tamaño muy grande y por tanto la contribución del tamaño del cristalito al ensanchamiento es despreciable, en este caso la distorsión es independiente de la dirección hkl. El último tipo sería similar al anterior, se obtendría que los valores de β_f^* , correspondientes a distintos grupos de reflexión se encuentran en dos líneas rectas que cortan en el origen. De nuevo no hay contribución del tamaño de cristalito pero la distorsión es dependiente de la dirección hkl [67].

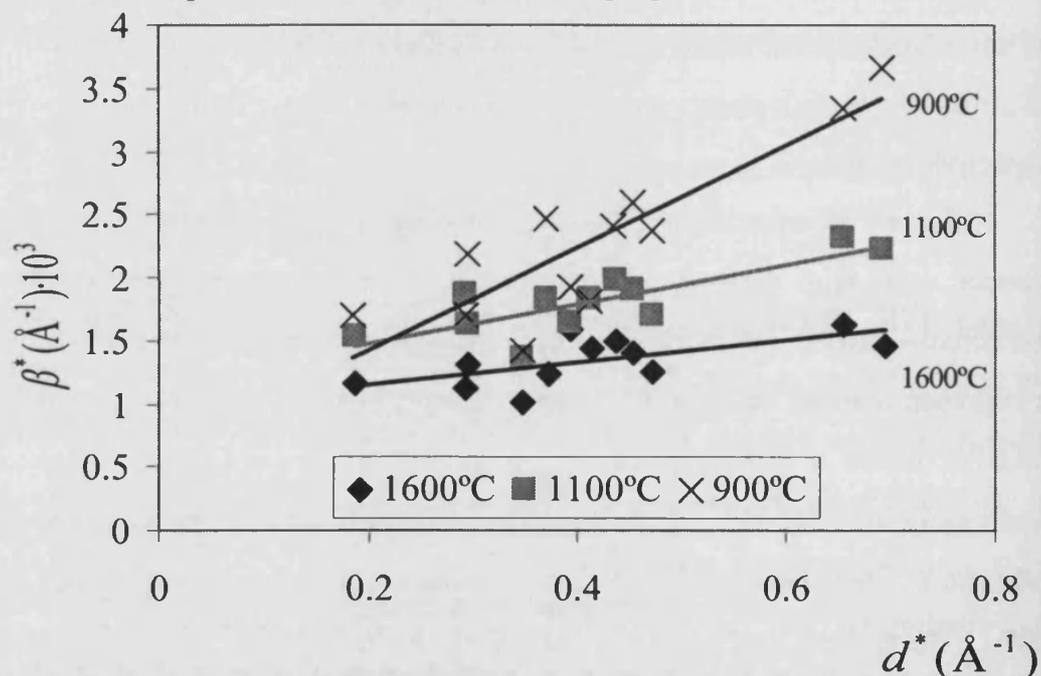


Figura 4.1: Representación gráfica de Williamson-Hall para la mullita 2:1 tratada a diferentes temperaturas durante 2 h. Únicamente se representan tres temperaturas para facilitar la visualización de la gráfica.

Los resultados obtenidos para los dos tipos de mullita muestran tendencias similares. Para temperaturas superiores a 1000 °C, las pendientes de las rectas son muy pequeñas y por tanto el principal efecto que contribuye al ensanchamiento de los picos de difracción es el tamaño de cristalito siendo la distorsión un parámetro despreciable. Para bajas temperaturas, 900 °C, se obtiene que el efecto de las tensiones es relativamente grande. Por tanto la tendencia de las mullitas no dopadas es presentar cristalitos con tensiones grandes a bajas temperaturas que decrecen al aumentar la temperatura final.

Respecto al tamaño de cristalito, β_f^* y el tamaño aparente de cristalito son inversamente proporcionales por lo que el tamaño de cristalito más pequeño será el correspondiente a 900 °C, y a medida que aumenta la temperatura aumenta el tamaño de cristalito.

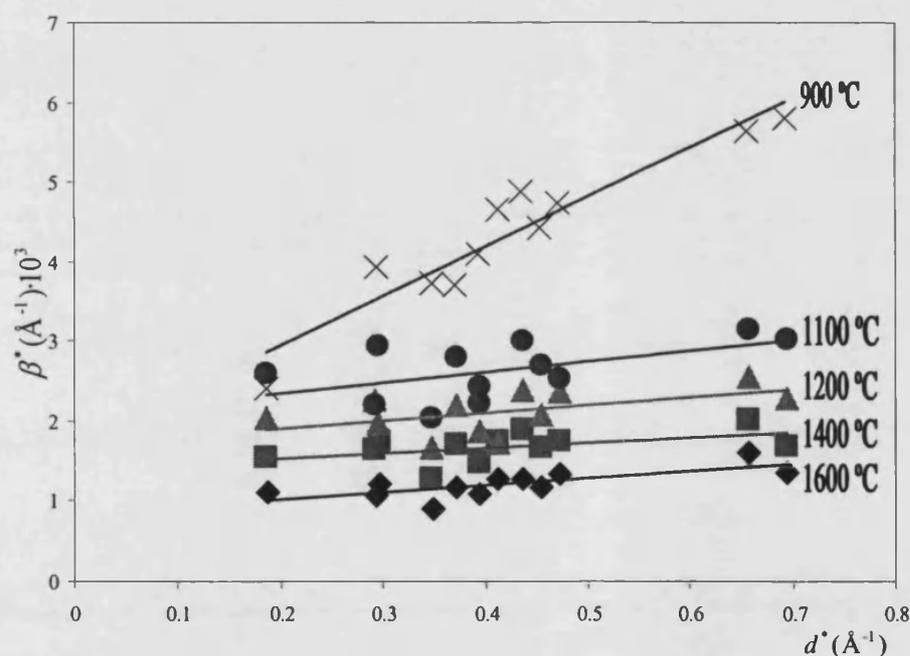


Figura 4.2: Representación gráfica de Williamson-Hall para la mullita 3:2 tratada a diferentes temperaturas durante 2 h.

Los parámetros microestructurales de las mullitas obtenidos mediante el método de Langford se detallan en la tabla 4.I.

Tabla 4.I: Parámetros microestructurales obtenidos mediante el método de Langford: tamaño de cristalito ($\epsilon_{\beta L}$ expresado en Å) y microtensiones (E_L). a) mullita 2:1; b) mullita 3:2.

a)

mullita 2:1	Temperatura de calcinación									
	900 ° C		1100 ° C		1200 ° C		1400 ° C		1600 ° C	
<i>Hkl</i>	$\epsilon_{\beta L}$	$E_L \cdot 10^4$	$\epsilon_{\beta L}$	$E_L \cdot 10^4$	$\epsilon_{\beta L}$	$E_L \cdot 10^4$	$\epsilon_{\beta L}$	$E_L \cdot 10^4$	$\epsilon_{\beta L}$	$E_L \cdot 10^4$
001	702	2	732	12	727	7	669	8	989	6
220	404	20	545	11	559	9	624	5	814	6
111	518	8	606	9	648	8	639	8	634	8
130	550	10	545	12	702	10	691	10	699	10
201	413	13	504	7	577	5	691	10	669	5
121	385	11	527	7	588	2	588	2	715	9
002	273	26	448	8	522	5	457	10	686	3
promedio	464	013	558	09	618	07	623	08	744	07

b)

mullita 3:2	Temperatura de calcinación									
	900 ° C		1100 ° C		1200 ° C		1400 ° C		1600 ° C	
<i>Hkl</i>	$\epsilon_{\beta L}$	$E_L \cdot 10^4$	$\epsilon_{\beta L}$	$E_L \cdot 10^4$	$\epsilon_{\beta L}$	$E_L \cdot 10^4$	$\epsilon_{\beta L}$	$E_L \cdot 10^4$	$\epsilon_{\beta L}$	$E_L \cdot 10^4$
001	269	40	490	7	598	9	786	6	1112	5
220	274	19	356	13	456	13	588	11	853	7
111	245	31	412	12	533	9	671	8	920	7
130	215	9	450	14	582	11	574	6	780	8
201	206	32	333	11	419	8	529	7	790	3
121	226	29	370	9	483	4	603	6	847	4
002	172	37	331	11	436	6	595	3	740	5
promedio	230	028	392	011	501	09	621	07	863	06

Se observa, especialmente en el caso de la mullita 3:2, que las tensiones a 900 °C para las diferentes direcciones estudiadas tienen un valor pequeño y son prácticamente inexistentes en el caso del resto de temperaturas, lo que confirma los resultados cualitativos obtenidos mediante la representación de Williamson-Hall.

En la figura 4.3 se estudia la variación del tamaño de cristalito, $\epsilon_{\beta L}$. Para cada temperatura se obtiene el valor promedio de tamaño de cristalito de todas las direcciones estudiadas (tabla 4.I). Dicho valor se representa frente a la composición química de los geles de mullita (% molar de Al_2O_3 obtenido mediante la ecuación de Gerardin et al., tablas 3.IV y 3.V, del capítulo anterior). Así, cada recta está formada por cinco puntos correspondientes a la pareja de valores (composición química; tamaño de cristalito promedio) para cada una de las temperaturas (900, 1100, 1200, 1400 y 1600 °C, tal y como queda especificado en la recta de la serie 3:2).

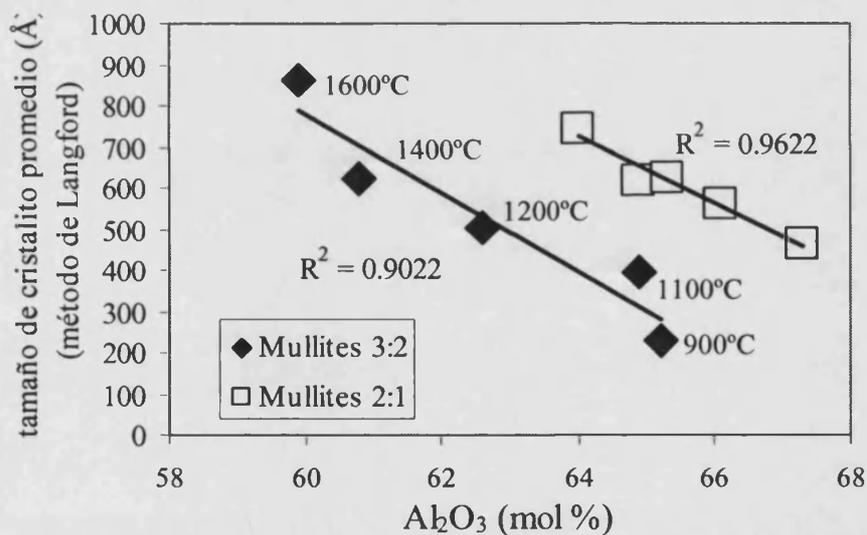


Figura 4.3: Variación del tamaño promedio de los cristalitas con la composición química (% molar en Al_2O_3) para las dos series de mullitas en el rango de temperaturas entre 900 y 1600 °C.

En la figura se observa que, para las mullitas de las óos composiciones, la variación del tamaño de cristalito promedio con la cantidad de alúmina se ajusta bastante bien a dos líneas rectas prácticamente paralelas. En ambas mullitas al aumentar la temperatura desde 900 °C a 1600 °C el contenido en alúmina va disminuyendo y el nanocristal va aumentando de tamaño. La diferencia que se observa entre las dos mullitas es que la 2:1 tiene un tamaño de cristalito mayor que la 3:2 a 900 °C, sin embargo a medida que aumenta la temperatura los nanocristales de la mullita 3:2 crecen más y al final, a 1600 °C, el tamaño alcanzado por los cristalitos de la mullita 3:2 es mayor que el tamaño de los cristalitos de la 2:1.

Aplicación del método de Warren-Averbach

La aplicación del método de Warren-Averbach tiene la ventaja de que con él se obtiene una distribución de tamaños de cristalito. En las figuras 4.4 y 4.5 se muestran las curvas de distribución de tamaños para las mullitas 2:1 y 3:2 a temperaturas de 1100 y 1200 °C expresadas como curvas de frecuencia determinada mediante la expresión $N_L / \sum_{L=0}^{\infty} N_L$, donde N_L es el número de columnas con una longitud L.

Las curvas de distribución correspondientes a la dirección [110] muestran la existencia de dos máximos, más marcados en la mullitas 3:2 que en las 2:1. Esto indica que en las muestras existe una bimodalidad, es decir que hay dos fracciones de cristalitos con distinto tamaño. En todas las curvas para la dirección [110] el primer máximo situado a menores valores de longitud presenta un valor mayor de frecuencia relativa y el segundo máximo correspondiente a una mayor longitud tiene menos intensidad. Esto

nos permite sugerir que en las mullitas de las dos composiciones existe una fracción muy numerosa de nanocristales pequeños acompañados de una segunda fracción, menor en número, de nanocristales más grandes.

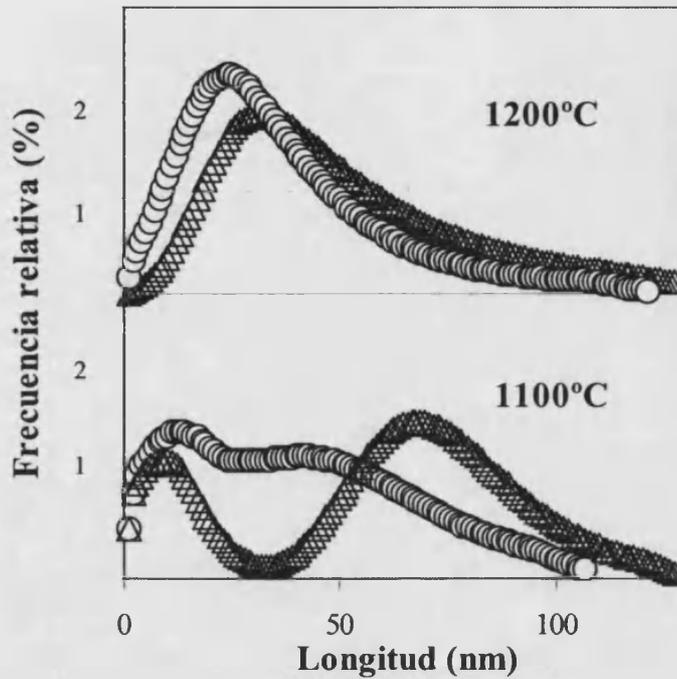


Figura 4.4: Distribución de tamaños de cristalito para mullitas 2:1 a 1100 y 1200 °C (O representa la distribución en la dirección [110] y Δ en la dirección [001]).

Por otro lado el máximo de frecuencia relativa para la dirección [001] se encuentra a mayores valores de longitud que el primer máximo de la curva de la dirección [110] lo que indica que los nanocristales presentan una pequeña anisotropía y crecen más en la dirección [001]

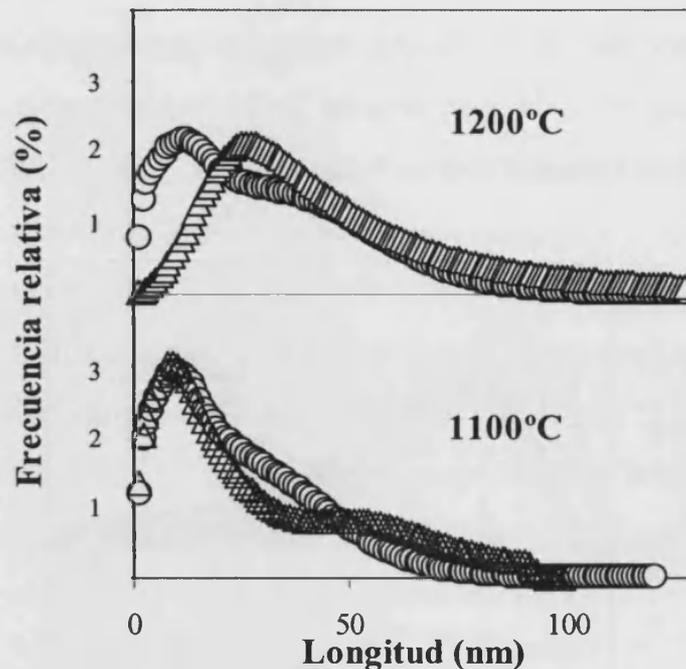


Figura 4.5: Distribución de tamaños de cristalito para mullitas 3:2 a 1100 y 1200 °C (○ representa la distribución en la dirección [110] y Δ en la dirección [001]).

Los datos de tamaño de cristalito promedio y del parámetro de microdistorsión RMS se recogen en la tabla 4.II. En la tabla se puede observar que el tamaño promedio de cristalito aumenta al incrementarse la temperatura para los dos tipos de mullitas. Dicho crecimiento es más constante y progresivo en la mullita 3:2 mientras que la tendencia no es tan clara para la mullita 2:1. Si se comparan estos resultados con los obtenidos mediante el método de Langford, se observa que en general hay una buena correspondencia y por ambos métodos se han estimado unos tamaños de cristalitos similares para todas las temperaturas. Además, tal como se vio con el método de Langford, el tamaño de cristalito a 900 °C es mayor en la mullita 2:1. Esto indica que el proceso de crecimiento de los nanocristales es más rápido para la mullita 2:1 a bajas temperaturas. Sin embargo cuando

aumenta la temperatura, a 1600 °C, los tamaños de cristalito para las dos mullitas son similares.

Tabla 4.II: Parámetros microestructurales de las mullitas 2:1 y 3:2 obtenidos mediante el método de Warren-Averbach: tamaño de cristalito promedio (ϵ_F), RMS para $L = 50 \text{ \AA}$ y relación de aspecto ($AR = \epsilon_F [001] / \epsilon_F [110]$). Nota (1): Los valores de RMS para la dirección [110] son despreciables.

Mullita		Dirección [110] ⁽¹⁾	Dirección [001]		AR
Composición	Temperatura (°C)	ϵ_F (Å)	ϵ_F (Å)	RMS·10 ⁴	
2:1	900	316	789	25.8	2.5
	1100	426	627	12.3	1.5
	1200	391	640	12.2	1.6
	1400	295	650	9.1	2.2
	1600	603	1317	11.7	2.2
3:2	900	271	349	27.3	1.3
	1100	240	324	9.8	1.4
	1200	312	469	8.8	1.5
	1400	430	749	10.9	1.7
	1600	580	1162	7.6	2.0

La morfología de los nanocristales de mullita se puede estimar si se comparan los tamaños de cristalito obtenidos para las dos direcciones [51]. Si se hace el cociente entre el tamaño de cristalito en dirección [001] y el tamaño de cristalito en la dirección [110] ($\epsilon_F [001] / \epsilon_F [110]$) obtenemos la relación de aspecto, AR, que es una relación entre los parámetros de tamaño de las dos direcciones estudiadas (tabla 4.II). Cuanto más próximo a la unidad esté el valor de AR más parecidos serán los valores de tamaño de cristalito en las dos direcciones. Se observa que, para una temperatura de 900 °C, en la mullita 3:2 el AR es próximo a la unidad lo que indica que los nanocristales serán de forma prácticamente equiaxial, al aumentar la

temperatura el AR aumenta progresivamente lo que indica que el nanocrystal irá creciendo más en la dirección [001]. Por tanto se corrobora la idea obtenida a partir de las curvas de distribución de tamaños donde se observaba que los nanocristales presentaban una ligera anisotropía en la dirección [001]. Así, si se asume la hipótesis de que los nanocristales son de morfología prismática, el aumento de AR indicaría que los nanocristales se hacen más elongados al aumentar la temperatura y a 1600 °C el tamaño alcanzado en la dirección [001] llega a ser el doble que en la dirección [110]. Se puede decir que la tendencia de la mullita 2:1 es similar a la descrita aunque la variación en el parámetro AR no es tan clara como lo era en la mullita 3:2.

Respecto a los resultados recogidos en la tabla 4.II para la distorsión expresados como RMS, se confirman los resultados obtenidos mediante los métodos simplificados. A temperatura de 900 °C se tienen las mayores tensiones y a partir de 1000 °C las tensiones presentan unos valores más pequeños.

Con los resultados obtenidos a partir de los tres métodos de análisis de perfil se podría concluir que los nanocristales de mullita de composición nominal 2:1 y 3:2 aumentan de tamaño al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas el tamaño de cristalito es mayor para la mullita 2:1 pero el aumento de tamaño es más constante y progresivo en la mullita 3:2, alcanzándose finalmente a una temperatura de 1600 °C un tamaño similar para las dos composiciones.

Es de mencionar que nuestros resultados no coinciden con los resultados publicados por Li and Thomson [47]. Estos autores observaron mediante la técnica de difracción dinámica de RX que, en mullitas obtenidas

a partir de geles monofásicos, el tamaño de partícula permanecía constante, sobre 20 nm, en un rango de temperaturas entre 940 y 1200 °C.

4.3.2. Caracterización microestructural de las mullitas no dopadas mediante técnicas de microscopía electrónica

Con la aplicación de los métodos de análisis de perfil se ha observado que en los primeros estadios de la cristalización de mullitas, a temperatura de 900 °C, los nanocristales de la mullita 3:2 son más equiaxiales que los cristalitos que se forman en la 2:1 los cuales crecen más en la dirección [001] que en la [110] (tabla 4.II). Esto también se puede observar a través de TEM:

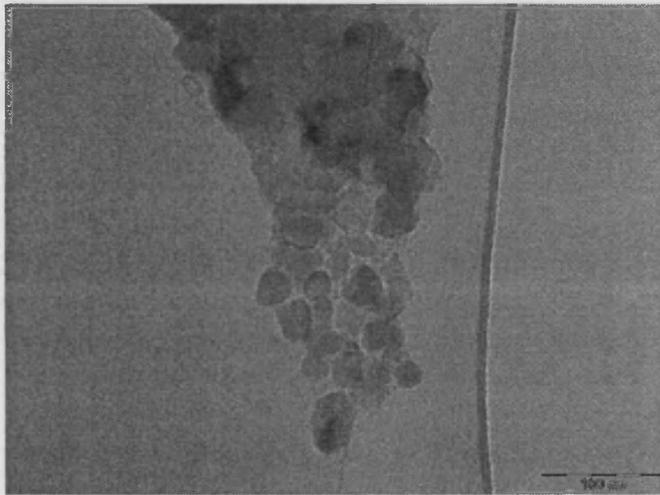


Figura 4.6: Imagen de TEM del gel 3:2 tratado térmicamente a 900 °C durante 2h (barra = 100 nm).

En esta fotografía se pueden observar los nanocristales que forman la microestructura de la mullita 3:2 tratada a 900 °C. Estos pequeños cristalitos son equiaxiales y se puede estimar visualmente que tienen un tamaño aproximado de unos 30 nm, tamaño aproximado que se determinó

mediante el método de Warren-Averbach. Cabe recordar que, según este método, el tamaño estimado para la mullita 2:1 a 900 °C era mayor que el de la 3:2 y ya presentaba una ligera anisotropía en la dirección [001].

Cuando la temperatura aumenta a 1200 °C se produce una ordenación regular de los nanocristales que tienen forma de paralelepípedo y adoptan una disposición en láminas separadas por una pequeña capa de fase vítrea la cual no se llega a observar en la siguiente fotografía de SEM (fotografía 4.7) puesto que para facilitar la observación de las fases cristalinas se ataca la muestra con HF al 20 % en volumen.

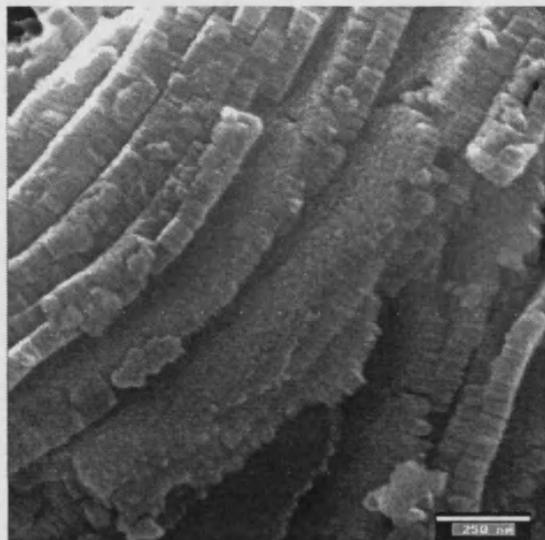


Figura 4.7: Imagen de SEM del gel 2:1 tratado térmicamente a 1200 °C durante 2h (barra = 250 nm).

Se observa que los nanocristales tienen forma de paralelepípedo de un tamaño aproximado de 70 nm x 40 nm, según estimación visual. De nuevo se puede corroborar que estos datos están de acuerdo con el tamaño estimado para los cristalitas de mullita 2:1 a 1200 °C según el método de Warren-Averbach (tabla 4.II). A continuación se observa una fotografía de la misma muestra obtenida mediante TEM:

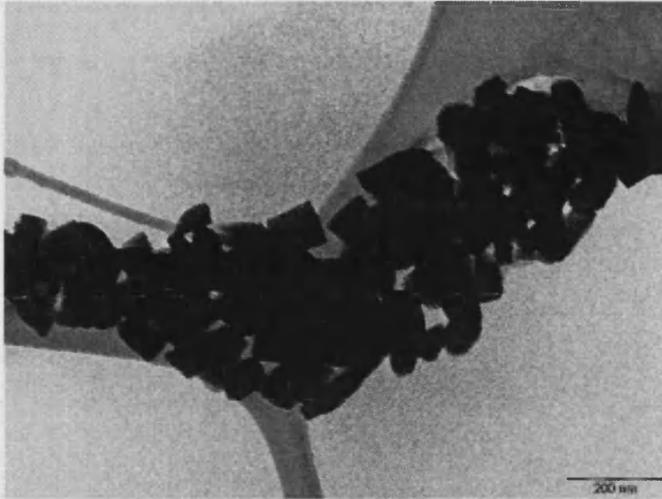


Figura 4.8: Imagen de TEM del gel 2:1 tratado térmicamente a 1200 °C durante 2h (barra = 200 nm).

Con esta imagen se corrobora que los nanocristales de mullita que se generan en el gel a 1200 °C son paralelepípedos bien formados.

La microestructura del gel 3:2 tratado a 1200 °C es similar a la descrita para la mullita 2:1 por lo que no se muestran las correspondientes fotografías. Por tanto se puede sugerir que los nanocristales de mullita se forman a partir del gel monofásico mediante un proceso de nucleación homogéneo que es independiente de la composición nominal del gel.

Con las imágenes de SEM y TEM se ha corroborado que en el proceso de mullitización se produce una variación en la morfología de los nanocristales de mullita, como se había deducido a través del parámetro AR determinado mediante el método de Warren-Averbach [51].

Cuando la temperatura alcanza los 1400 °C, las imágenes obtenidas mediante SEM nos indican que las temperaturas relativamente elevadas favorecen que se produzca algún proceso adicional. En la figura 4.9 se observan partículas aproximadamente equiaxiales mayores de 100 nm. Estas

partículas son granos de mullita lo que sugiere que se ha producido coalescencia de los nanocristales dando lugar a esta microestructura.

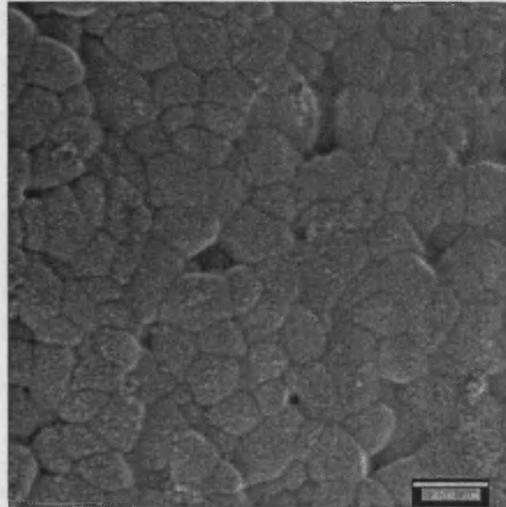


Figura 4.9: Imagen de SEM del gel 3:2 tratado térmicamente a 1400 °C durante 2h (barra = 250 nm).

Cuando la temperatura se hace todavía mayor, 1600 °C, la microestructura sigue consistiendo en granos prácticamente equiaxiales de tamaño menor a 500 nm [39].

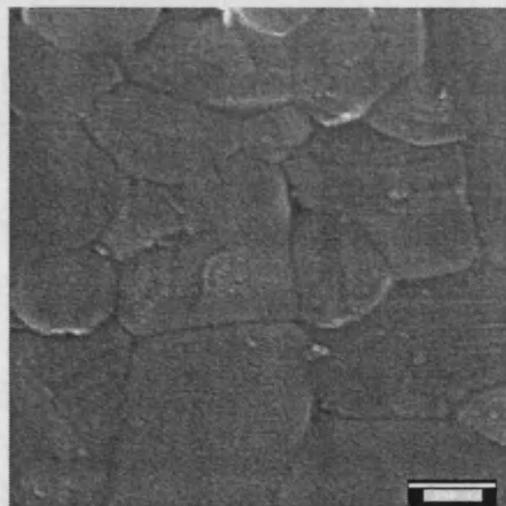


Figura 4.10: Imagen de SEM del gel 3:2 tratado térmicamente a 1600 °C durante 2h (barra = 250 nm).

Aunque la evolución microestructural en función de la temperatura de calcinación es similar en las mullitas 2:1 y 3:2 y se obtienen las mismas morfologías de cristalito y de grano, hay que recordar que mediante los métodos de análisis de perfil se obtuvo que el tamaño de cristalito era distinto para las dos composiciones, siendo más grandes los cristalitos de la mullita 2:1 a bajas temperaturas aunque a elevadas temperaturas los cristalitos alcanzan un tamaño similar para las dos composiciones.

4.4 CONCLUSIONES

Se ha completado la caracterización de mullitas no dopadas de composición 2:1 y 3:2 desde el punto de vista microestructural. Para ello se han aplicado tres métodos de análisis de perfil de picos de RX: dos métodos simplificados, Williamson-Hall y Langford, y un método de Fourier, Warren-Averbach. Con ellos se ha estimado el tamaño cristalito y las tensiones del sistema.

A 900 °C se ha estimado que el tamaño promedio de cristalito en la mullita 2:1 es mayor que en la mullita 3:2, lo que indicaría que el proceso de crecimiento de cristalito es más rápido para la mullita 2:1 a esta temperatura. Al aumentar la temperatura aumenta el tamaño de cristalito para las dos composiciones, aunque el crecimiento es más constante y progresivo para la mullita 3:2. A elevadas temperaturas, 1600 °C, los tamaños de cristalito son similares para las dos composiciones.

Para los dos tipos de mullitas, las curvas de distribución de tamaños de cristalito sugieren que a 1100-1200 °C existe una bimodalidad, es decir, existe una fracción muy numerosa de cristalitos de pequeño tamaño junto a otra fracción menos numerosa de cristalitos más grandes. Además se ha

observado que los cristalitos presentan una ligera anisotropía en la dirección [001].

Respecto a la morfología de los cristalitos, son prácticamente equiaxiales a 900 °C para los dos tipos de mullita y a medida que aumenta la temperatura de calcinación aumenta el tamaño de los nanocristales en la dirección [001], haciéndose más evidente la anisotropía.

Los parámetros microestructurales estimados y las tendencias sugeridas al aplicar estos tres métodos han sido confirmados mediante las técnicas microscópicas de SEM y TEM.

A 900 °C se observan nanocristales prácticamente equiaxiales de un tamaño estimado sobre 30 nm. Cuando la temperatura aumenta a 1200 °C los nanocristales presentan una morfología de paralelepípedo de tamaño estimado de 70 x 40 nm. A temperaturas elevadas, 1400 °C, ya no se observa la presencia de nanocristales sino que a través de las técnicas microscópicas se observan granos, posiblemente obtenidos por coalescencia de dichos nanocristales, que tienen una forma prácticamente equiaxial de tamaño superior a 100 nm. A 1600 °C la forma de esos granos sigue siendo prácticamente equiaxial pero su tamaño aumenta aunque, en cualquier caso, no superan los 500 nm.

CAPÍTULO 5

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MULLITAS DOPADAS CON TiO₂

Las características estructurales de la mullita permiten predecir la formación de disoluciones sólidas con cationes de metales de transición que podrán dar lugar a materiales con propiedades interesantes. En este capítulo se estudian las disoluciones sólidas de mullitas 2:1 y 3:2 dopadas con TiO₂ y obtenidas mediante técnicas sol-gel.

5.1 INTRODUCCIÓN

El interés de la mullita como principal fase cristalina de multitud de materiales con diversas aplicaciones se extiende a la estructura de la mullita cuando forma disoluciones sólidas con metales de transición, ya que así pueden obtenerse materiales con nuevas propiedades u optimizarse propiedades de la mullita ya conocidas y utilizadas.

El límite máximo de solubilidad de un catión de transición en la estructura de la mullita depende de su radio y su estado de oxidación [68-70]. En general se produce una mayor incorporación de aquellos cationes en los que el radio iónico y el estado de oxidación son equivalentes a los del Al^{3+} . Así, está favorecida la entrada de cationes M^{3+} en posiciones octaédricas (que son las que ocupa el aluminio) ya que solo se debe producir la salida de un Al^{3+} de la red. Sin embargo la entrada de cationes M^{4+} , aunque tengan un radio similar al Al^{3+} , estará menos favorecida porque se debe producir la sustitución tetraédrica simultánea de Si^{4+} por Al^{3+} . Los cationes con mayor tendencia a introducirse en la estructura de la mullita son V^{3+} , Cr^{3+} y Fe^{3+} . Otros cationes, como Ti^{4+} y V^{4+} , a pesar de tener un estado de oxidación diferente del Al^{3+} como presentan un radio iónico similar pueden entrar en la estructura de la mullita, aunque es una entrada menos favorable y en menor cantidad. Sin embargo cationes como Mn^{2+} , Fe^{2+} o Co^{2+} con un estado de oxidación diferente y un radio iónico mayor al del Al^{3+} se incorporan a la estructura de la mullita en muy pequeña cantidad. También hay ciertos cationes, como Fe^{3+} y Mn^{2+} , que cuando forman complejos de campo débil tienen una distribución de carga esférica (son cationes d^5) por lo que no presentan preferencias en la ocupación de posiciones octaédricas o tetraédricas y su incorporación en la red de mullita

depende únicamente de su tamaño. Por ejemplo una pequeña cantidad de Fe^{3+} ocupa posiciones tetraédricas cuando se realiza la síntesis de mullita a altas temperaturas. Sin embargo el Mn^{2+} a pesar de tener la misma configuración electrónica, es un catión demasiado grande para ocupar una posición tetraédrica. Por último se ha estudiado mediante EPR y DRX que el Cr^{3+} se introduce en posiciones octaédricas pero también tiende a situarse en posiciones intersticiales (en los canales paralelos al eje c originados por la unión de los octaedros AlO_6 a través de los tetraedros $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ a lo largo de dicho eje) [71]. También depende del estado de oxidación la cantidad de catión que se incorpora en la estructura de la mullita.

La información bibliográfica de mullitas dopadas con metales de transición se refiere a materiales preparados mediante reacciones en estado sólido de mezcla de polvos o por cristalización a partir de fundidos [68, 69]. Estas técnicas convencionales requieren altas temperaturas y se obtienen materiales poco homogéneos cuya composición puede desviarse de la nominal o en los que se generen defectos. Por esto, en el presente estudio se empleará el método sol-gel como método de síntesis ya que permite un mejor control de las condiciones de reacción.

Existen varios estudios sobre la influencia que tienen ciertos cationes en la formación de mullita a partir de caolinita [71-74], así como la influencia de varias impurezas en la obtención de mullitas a partir de geles difásicos [75-77]. Sin embargo se sabe muy poco sobre la influencia de esas impurezas en la mullita obtenida a partir de geles monofásicos [68].

El titanio es usado frecuentemente como agente nucleante en la cristalización de diversas fases cristalinas a partir de geles precursores [78, 79] y su adición a vidrios permite una cristalización controlada de ciertas

fases de interés [80, 81]. En relación a las mullitas los datos publicados sobre la solubilidad de TiO_2 están basados en la mullita siliciosa, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Murthy and Hummel [82] realizaron uno de los primeros estudios de solubilidad del Ti^{4+} en mullitas 3:2. Trataron mezclas de mullita pura y distintos óxidos (TiO_2 , Cr_2O_3 y Fe_2O_3) a altas temperaturas y determinaron, mediante difracción de rayos X, la variación de los parámetros y del volumen de celda unidad en función del contenido de óxido. La temperatura mínima requerida para la formación de la disolución sólida con TiO_2 era 1400°C , siendo de 2 a 4% en peso el contenido máximo de TiO_2 incorporado en la estructura de la mullita a 1600°C . La introducción de Ti^{4+} en la estructura de la mullita se produce esencialmente en posición octaédrica debido a la similitud entre los radios iónicos de Ti^{4+} y Al^{3+} , pero está menos favorecida que la entrada de los cationes trivalentes (Cr^{3+} y Fe^{3+}) ya que conlleva una sustitución simultánea de Si^{4+} por Al^{3+} .

Green and White [83] estudiaron los límites de disolución sólida para la fase mullita en el sistema ternario TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 y mediante microsonda determinaron que la solubilidad de TiO_2 en la estructura de mullita es inferior a 6% en peso de óxido.

Schneider [71] determinó mediante difracción de rayos X, microanálisis y espectroscopia de resonancia electrónica paramagnética (EPR) que el contenido de Ti^{4+} incorporado en la estructura de mullita obtenida a partir de mezclas de óxidos era aproximadamente 5.2% en peso.

Hong and Messing [76, 77] estudiaron la generación de mullita dopada con titanio a partir de geles difásicos desde el punto de vista microestructural. Observaron que la presencia de Ti favorece un crecimiento

anisotrópico de los granos de mullita al reducir la viscosidad de la fase vítrea generada en el medio de reacción lo que permite una mejor difusión de las especies. Concluyeron que la anisotropía se hacía más acusada al aumentar la temperatura e, independientemente, al aumentar la cantidad de dopante. La forma y el tamaño de los cristales de mullita dependen del método y las condiciones de síntesis pero también del tipo y la cantidad de catión incorporado a la estructura. Así se ha observado que el tamaño de los cristales de mullita va aumentando al incorporar vanadio, cromo, titanio y hierro. Dentro de esta misma serie la forma de los cristales también varía desde cristales con contornos suaves para el vanadio a cristales tabulares para el hierro. Probablemente las condiciones de crecimiento de los cristales están controladas por la viscosidad de la fase fundida que coexiste con la mullita [71].

Sales et al. [75, 84, 85] realizaron diversos estudios de mullitas 3:2 dopadas con Ti^{4+} y otros metales divalentes como Ni^{2+} o Co^{2+} obtenidas a partir de alcóxidos. Observaron que por debajo de 1000°C la primera fase cristalina que se obtenía era espinela Al-Si y que tras aumentar ligeramente la temperatura de calcinación o el tiempo de retención se detectaba aluminato de níquel o cobalto respectivamente. Solo cuando se alcanzaban temperaturas entre 1100 y 1200°C se obtenía la fase mullita.

Cuando se introducen cationes de metales de transición en la estructura de la mullita los valores de los parámetros y el volumen de celda varían respecto de los de la mullita no dopada [71, 76, 86]. En el caso del titanio el volumen de celda unidad aumenta gradualmente con la concentración de TiO_2 debido a que la sustitución de Al^{3+} por Ti^{4+} en las posiciones octaédricas produce una expansión de la celda unidad en la estructura de mullita. Así un continuo incremento del volumen de celda

indica que el límite de solubilidad del catión no se ha alcanzado todavía, solo cuando TiO_2 alcanza dicho límite se observa que el volumen de celda se mantiene constante o comienza a disminuir [76].

En esta etapa del trabajo se han sintetizado mullitas de composición nominal 2:1 y 3:2 con cantidades crecientes de TiO_2 mediante el método sol-gel. Con la introducción de TiO_2 en la estructura de la mullita se pretende estudiar el efecto que tiene el titanio en el proceso de mullitización. Adicionalmente se ha estudiado la formación de la disolución sólida entre la mullita y TiO_2 y se ha estimado cual es su límite de solubilidad. La evolución de las muestras se ha estudiado a través de distintas técnicas de caracterización. Mediante ATD se ha determinado la temperatura a la que comienza la formación de mullita, la cual depende del contenido en titanio de la muestra. La evolución estructural en función del tratamiento térmico se ha estudiado mediante DRX, espectroscopia IR y RMN. Estas técnicas junto con la determinación de los parámetros de celda han permitido estimar el límite de disolución sólida de TiO_2 en la estructura de la mullita.

5.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.2.1. Síntesis de los geles precursores de mullita

Se han sintetizado geles monofásicos precursores de mullita con cantidades crecientes de titanio con estequiometrías $2(\text{Al}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3) \cdot (\text{SiO}_2)$ y $3(\text{Al}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2)$ donde $x = 0.02, 0.05, 0.07, 0.10$ y 0.15 . A estas muestras nos referiremos con la siguiente nomenclatura: 21t02, 21t05, 21t07, 21t10 y 21t15 y la serie de la mullita 3:2 con titanio tendrá una notación equivalente desde 32t02 a 32t15.

Para la obtención de los geles, primero se ha disuelto Al(NO₃)₃·9H₂O en etanol absoluto. Sobre esta disolución de aluminio se adicionó tetraetil ortosilicato (TEOS) disuelto en etanol absoluto y se mantuvo la reacción a 60°C durante 6 días. Transcurrido este tiempo se adicionó una disolución de isopropóxido de titanio en etanol absoluto en atmósfera inerte de argón. La disolución resultante se depositó en un vaso de precipitados y se tapó con parafilm agujereado con el fin de que evolucionara lentamente a temperatura ambiente durante aproximadamente un mes, obteniéndose un gel translúcido. Este gel se secó en estufa a 60°C durante ~ 14 h y a 100°C durante ~ 12 h. Los geles obtenidos para todas las composiciones presentaban una coloración blanca después de su secado en la estufa. La composición nominal de los geles se detalla en las tablas 5.I y 5.II.

Tabla 5.I: Composición nominal en óxidos en % molar (% en peso) de las mullitas de la serie 2:1.

Gel	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
21t02	33.08 (21.63)	65.59 (77.19)	1.33 (1.18)
21t05	32.77 (21.51)	63.96 (75.56)	3.27 (2.93)
21t07	35.59 (21.44)	62.85 (74.47)	4.56 (4.09)
21t10	32.23 (21.29)	61.31 (72.90)	6.46 (5.81)
21t15	31.75 (21.10)	58.73 (70.27)	9.52 (8.63)

Tabla 5.II: Composición nominal en óxidos en % molar (% en peso) de las mullitas de la serie 3:2.

Gel	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
32t02	39.77 (26.92)	59.04 (71.98)	1.19 (1.10)
32t05	39.41 (26.77)	57.64 (69.51)	2.95 (2.73)
32t07	39.18 (26.67)	56.71 (69.51)	4.11 (3.82)
32t10	38.83 (26.51)	55.34 (68.05)	5.83 (5.43)
32t15	38.25 (26.26)	53.13 (65.67)	8.62 (8.07)

5.2.2. Técnicas experimentales de caracterización

- *Análisis térmico diferencial*

Los registros de ATD se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer modelo Pyris Diamond TG/DTA. Las muestras se trataron térmicamente desde temperatura ambiente hasta 1100°C en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Los experimentos se realizaron en crisol de platino.

- *Espectroscopia infrarroja*

Los espectros de absorción infrarroja se registraron con un equipo Nicolet Avatar 320 FT-IR, en el intervalo de 1400-400 cm⁻¹. Las muestras se prepararon utilizando el método de pastillas de KBr.

- *Difracción de Rayos X de polvo*

Los difractogramas de rayos X de polvo se obtuvieron en un equipo Siemens modelo D-5000 con monocromador de grafito trabajando a 30 mA y 40 KV. Se utilizó radiación CuK α . Los registros de rutina se realizaron con técnica de barrido con un programa en el intervalo 15-65°(2 θ)

acumulando señal durante 3 segundos cada 0.08°. Las muestras se prepararon espolvoreadas, formando una fina capa de polvo, sobre un portamuestras de vidrio con vaselina.

La determinación de los parámetros de celda se realizó a partir de 18 reflexiones de la fase mullita. Se utilizó CaF₂ como patrón interno. El programa utilizado para estos registros abarca el intervalo 10-70°(2θ) acumulando señal durante 10 segundos cada 0.02°. A partir de los datos de RX se determinaron los parámetros de celda unidad con los programas LSQC y POWCAL.

- Resonancia magnética nuclear

Los registros de RMN se realizaron con un espectrómetro Bruker AV 400 trabajando a una frecuencia de 104.2 MHz para ²⁷Al y 79.4 MHz para ²⁹Si. Se empleó la técnica *magic angle spinning, MAS*, haciendo girar la muestra a 6 KHz. Como referencia externa se utilizó Al(NO₃)₃.9H₂O y TMS respectivamente. En el caso del ²⁷Al se utilizó un pulso de 2 μs de duración y un tiempo de adquisición de 50 ms, con un “delay” de 5 s entre pulsos, y el número de “scans” necesario para obtener espectros con una buena relación señal/ruido (entre 1000 y 4000 dependiendo de la cantidad de Al presente en la muestra). Para el ²⁹Si se utilizaron pulsos de 3 μs con 50 ms de tiempo de adquisición, con “delay” entre pulsos de 30 s, y un número de “scans” entre 500 y 1000.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Estructura de los geles

Los geles precursores de mullita dopados con cantidades crecientes de titanio se estudian mediante espectroscopia infrarroja, ya que la

aplicación de esta técnica permite obtener información sobre la naturaleza química de las muestras. Los espectros de IR para las dos series de mullitas 2:1 y 3:2 se muestran en la siguiente figura.

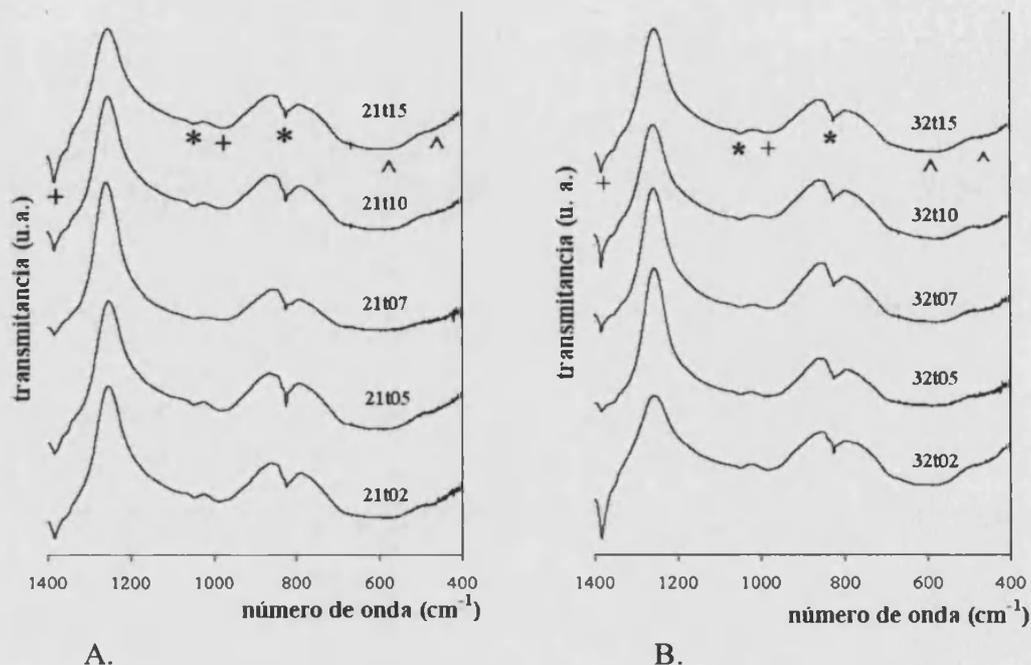


Figura 5.1: Espectros de IR: A. geles seco 2:1. B. gel seco 3:2; conteniendo cantidades crecientes de titanio.

Se observa que, para la serie 2:1, el espectro de los geles dopados con TiO_2 presentan las mismas bandas que se observaban en las muestras sin dopar. Se trata de bandas anchas y superpuestas que indican que el gel tiene una estructura desordenada [47]. El espectro consta de dos bandas características del grupo nitrato (marcadas con el símbolo +) [47], otras dos bandas características de enlaces Si-O-Al (con el símbolo *) [41, 48] y otras dos bandas correspondientes al enlace Si-O (con el símbolo ^) [50]. La intensidad de las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Al está directamente relacionada con la homogeneidad del sistema. Dado que en el espectro dichas bandas son intensas, podemos asumir que los geles son

homogéneos y se verá favorecida su reactividad [49]. Estas bandas también se observan en las muestras de la serie 3:2.

5.3.2. Evolución térmica de los geles

Análisis mediante Análisis Térmico Diferencial

El ATD es la técnica que permite obtener información sobre la temperatura a la que se produce la cristalización de fases en los sistemas dopados con titanio. Se han registrado las curvas de ATD para todas las muestras sintetizadas desde temperatura ambiente hasta 1100°C, pero en las siguientes figuras solo se muestra el intervalo desde 850° a 1100°C que es el rango de temperaturas en el que se produce cristalización.

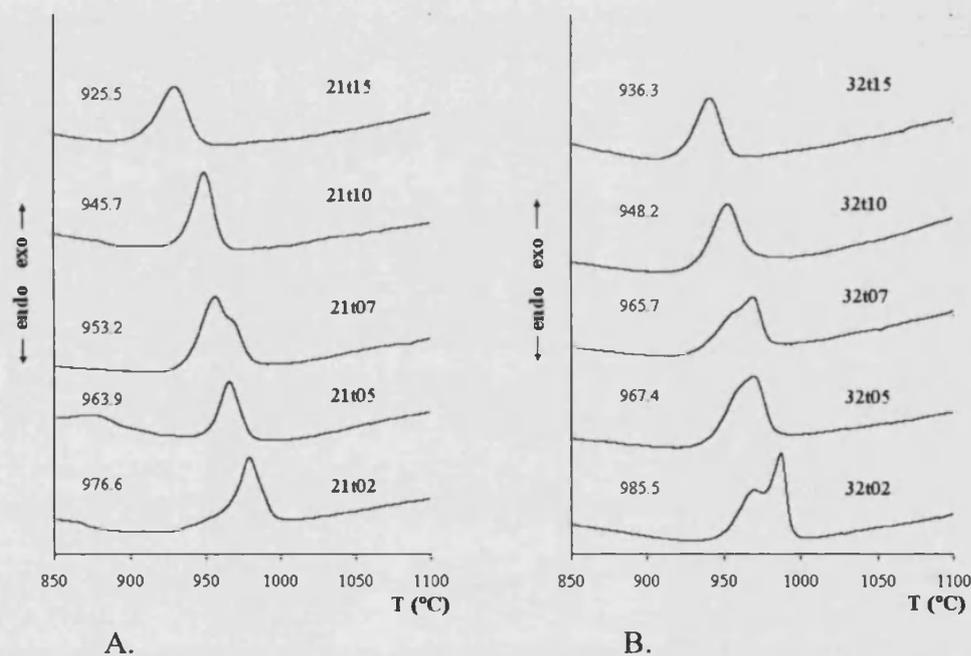


Figura 5.2: Curvas de ATD: A. gel 2:1. B. gel 3:2; dopados con cantidades crecientes de titanio registrados a 10 °C/minuto. Se incluye la temperatura a la que se registran los máximos de los picos exotérmicos.

Se observa que tanto en las mullitas 2:1 dopadas como en las mullitas 3:2 dopadas la temperatura de formación de mullita disminuye a medida que crece el contenido de titanio. En el capítulo 3 se determinó que la temperatura de cristalización de mullita a partir de geles 2:1 y 3:2 no dopados era alrededor de 980 °C.

Aunque en todas las curvas no es igual de evidente, los picos exotérmicos observados están constituidos a su vez por dos picos. En general cada pico exotérmico se asocia con la cristalización de una fase cristalina, por tanto es interesante elucidar si los dos picos se pueden asociar a la cristalización de dos fases diferentes o por el contrario son producidos por la formación de una única fase. Esto se puede conocer registrando el difractograma de RX de cada una de las muestras de ATD a una temperatura ligeramente inferior a la del pico exotérmico.

En las figuras 5.3 y 5.4 se observa que la fase cristalina principal es la mullita y que está presente un solo pico muy poco intenso de espinela Al-Si.

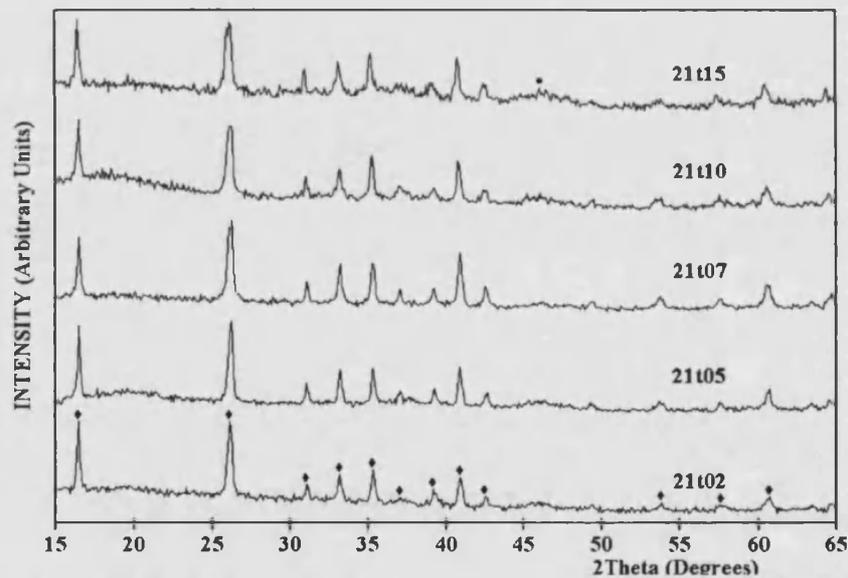


Figura 5.3: DRX de la serie de muestras 2:1 dopadas con titanio obtenidos a partir de las muestras de ATD (◆ es mullita y ● es espinela Al-Si).

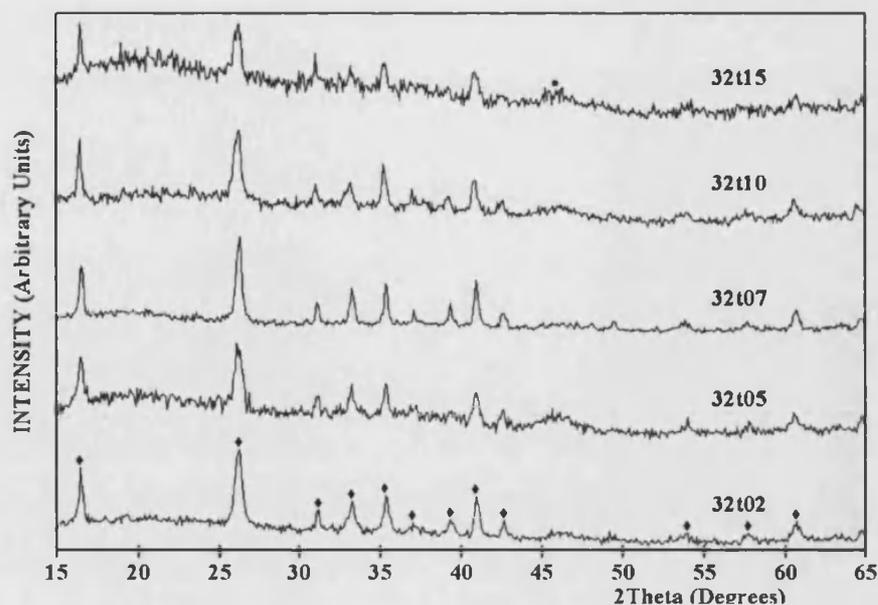


Figura 5.4: DRX de la serie de muestras 3:2 dopadas con titanio obtenidos a partir de las muestras de ATD (◆ es mullita y ● es espinela Al-Si).

Pask and Tomsia [87] trabajaron con geles coloidales a partir de los cuales obtuvieron como fase cristalina espinela Al-Si pero no cristalizó mullita y observaron que la formación de espinela no se manifestaba como un pico exotérmico a 980 °C en los registros de ATD. Según esta observación podemos sugerir que, como obtenemos dos picos en las curvas de ATD y con DRX vemos que únicamente cristaliza mullita, en nuestros geles se está produciendo la cristalización de dos tipos de mullitas.

Estudios previos realizados en nuestro grupo mostraron que en la formación de mullita a partir de gel monofásico 3:2 no dopado se producía cierta separación de fases incluso cuando se aplicaba un tratamiento térmico a alta velocidad de calentamiento [33]. Según esta observación podríamos sugerir que en los geles de las dos series de mullitas, 2:1 y 3:2, se ha producido una pequeña separación de fases que como resultado lleva a la formación de una mullita rica en sílice y una mullita rica en alúmina.

Se puede concluir que en los geles conteniendo titanio se alcanza un elevado grado de homogeneidad química que lleva a la formación directa de fase mullita. Si se produjeran heterogeneidades locales ricas en alúmina en gran extensión se formaría una cantidad importante de fase espinela junto con la fase mullita que posteriormente transformaría en mullita a temperaturas superiores a 1200°C. Parmentier and Vilminot [42] establecieron que si la composición de esas heterogeneidades es inferior al 71% molar de Al_2O_3 se generará directamente mullita tetragonal y si el porcentaje molar es superior a 75% se formará fase espinela; en caso de que se encuentre entre 71 y 75% cristalizará simultáneamente mullita y espinela sobre los 1000°C. En nuestro caso, el titanio no da lugar a una extensa separación de fases en el gel que llevaría a la formación de fase espinela Al-Si conteniendo titanio pero si que favorece la formación de mullita al distribuirse uniformemente en el gel.

Análisis mediante Difracción de Rayos X

Se ha empleado la DRX para el estudio de la evolución de las fases cristalinas generadas en los geles monofásicos 2:1 y 3:2 dopados con cantidades crecientes de titanio en función de la temperatura. Es de interés estudiar el efecto del titanio en el proceso de mullitización especialmente a bajas temperaturas. El tratamiento térmico aplicado ha consistido en alcanzar la temperatura final y mantenerla durante dos horas con una velocidad de calentamiento de 30 °C/minuto.

Los difractogramas de la serie de mullita 2:1 a 800 °C (figura 5.5) muestran que únicamente aparecen picos de mullita en la muestra 21t02, estos picos son poco intensos y aparecen junto una gran cantidad de fase

amorfa. Con contenidos mayores de titanio no se observa la presencia de fases cristalinas.

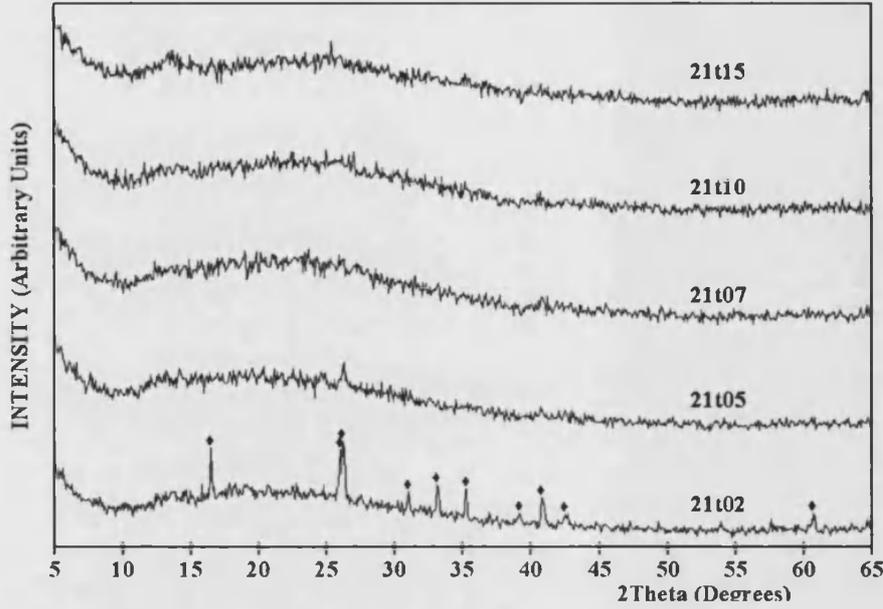


Figura 5.5: DRX de la serie de muestras 2:1 dopadas con titanio tratadas térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ($30\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$) (\blacklozenge es mullita).

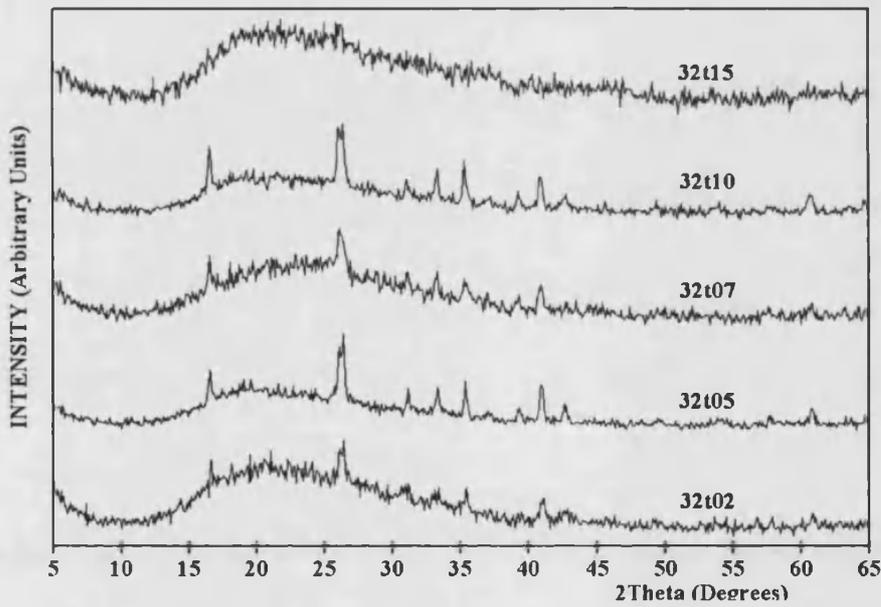


Figura 5.6: DRX de la serie de muestras 3:2 dopadas con titanio tratadas térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ($30\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$) (\blacklozenge es mullita).

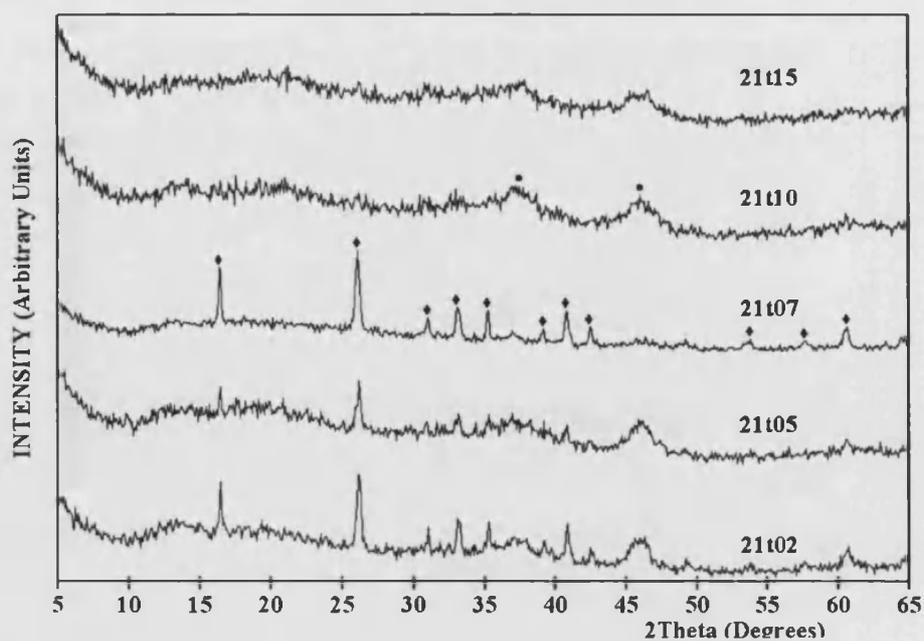


Figura 5.7: DRX de la serie de muestras 2:1 dopadas con titanio y tratadas térmicamente a 900 °C/2 h (30°C/minuto) (♦ es mullita y ● es espinela Al-Si).

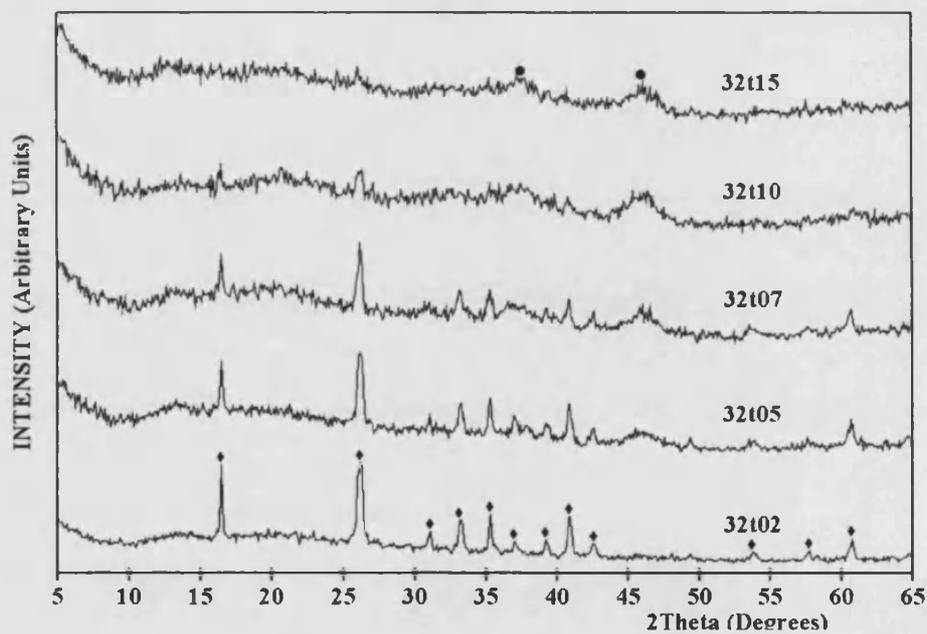


Figura 5.8: DRX de la serie de muestras 3:2 dopadas con titanio y tratadas térmicamente a 900 °C/2 h (30°C/minuto) (♦ es mullita y ● es espinela Al-Si).

En el caso de la serie 3:2 (figura 5.6) la presencia de picos poco intensos de mullita junto a una gran cantidad de fase amorfa se observa hasta un contenido en titanio de $x=0.10$ y solo el gel 32t15 presenta una naturaleza completamente amorfa.

En las figuras 5.7 y 5.8 vemos los difractogramas de las series 2:1 y 3:2 tratadas a 900°C respectivamente. En la serie 2:1 se observa que los geles con mayores cantidades de titanio, 21t10 y 21t15, presentan como única fase cristalina espinela Al-Si. El resto de geles con contenidos de titanio hasta $x=0.07$ muestran picos de mullita junto fase amorfa. La intensidad de estos picos aumenta a medida que se incrementa la cantidad de dopante, además también presentan un pico asociado a espinela Al-Si.

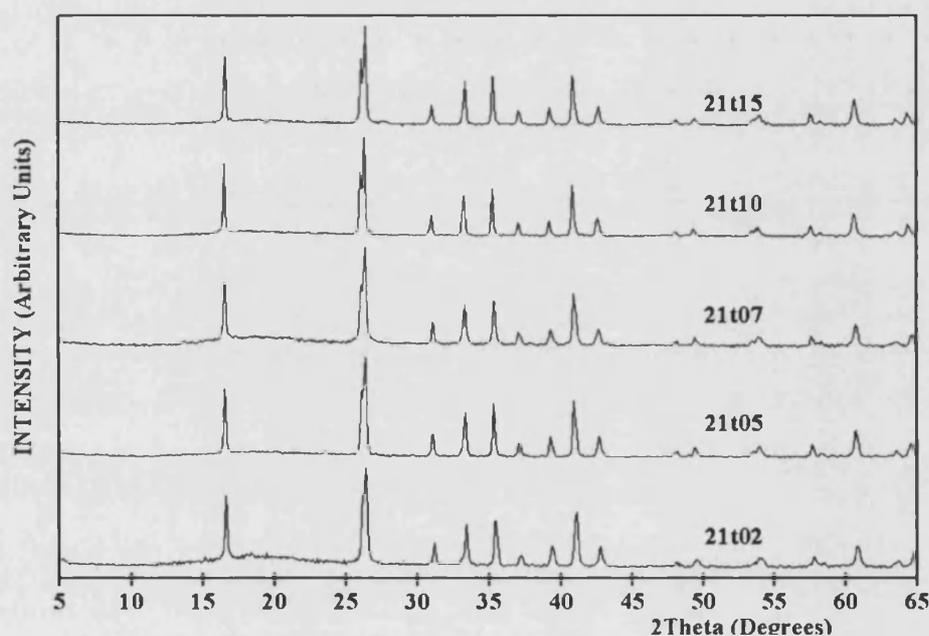


Figura 5.9: DRX de la serie de muestras 2:1 dopadas con titanio y tratadas térmicamente a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ ($30^\circ\text{C}/\text{minuto}$).

En la serie 3:2 los geles con altos contenidos en titanio, 32t10 y 32t15, presentan picos de espinela y unos picos poco definidos y poco intensos de fase mullita. Hasta un contenido de $x=0.07$ en titanio, el gel presenta como fase principal mullita junto con fase amorfa y al aumentar el contenido de dopante aumenta la intensidad del pico de espinela.

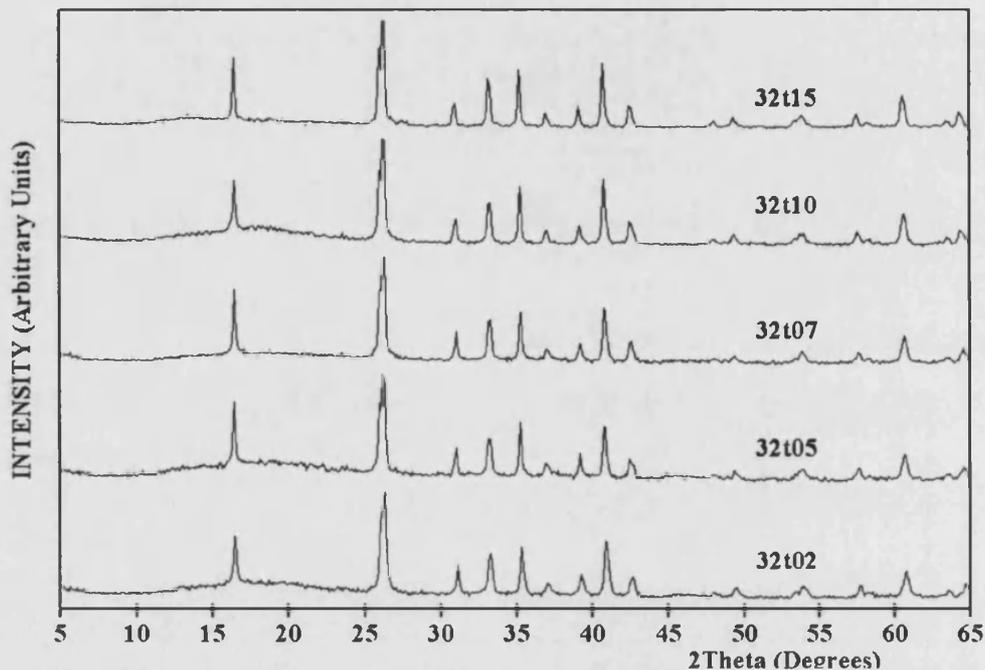


Figura 5.10: DRX de la serie de muestras 3:2 dopadas con titanio y tratadas térmicamente a 1100 °C/2h (30 °C/minuto).

La fase espinela detectada a 900 °C indica que el titanio ha inducido la formación de ciertas heterogeneidades ricas en alúmina en el gel. Esas heterogeneidades deben tener una composición entre 71-75 % molar en alúmina, según los resultados de Parmentier and Vilminot [42]. Dicha espinela evoluciona a mayores temperaturas para favorecer la formación de mullita ortorrómbica a 1100 °C. A esta temperatura (figuras 5.9 y 5.10) la mullita ya está completamente formada por lo que los difractogramas de las dos series de mullita dopadas con titanio solo muestran picos de mullita

ortorrómbica y no de espinela. La intensidad de los picos de mullita aumenta al aumentar la temperatura independientemente del contenido en titanio.

Cuando las muestras de las dos series son tratadas a temperaturas de 1400°C y superiores, aparecen picos de difracción poco intensos correspondientes a fases secundarias (estos difractogramas no se muestran por ser similares a los obtenidos a 1600°C). Esas fases secundarias también se detectan en las muestras tratadas a 1600°C (figuras 5.11 y 5.12).

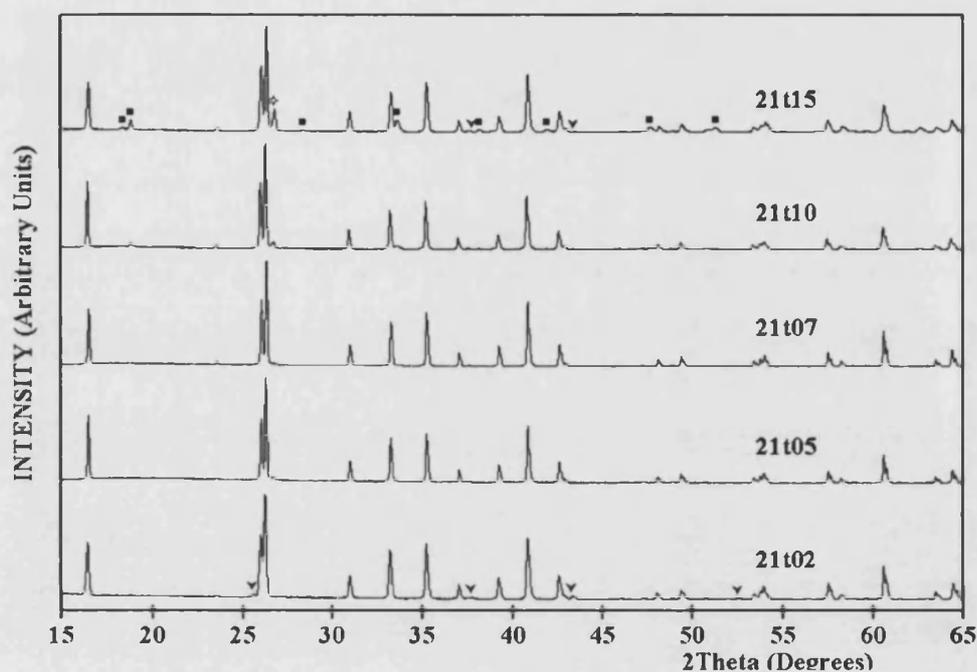


Figura 5.11: DRX de la serie de muestras 2:1 dopadas con titanio y tratadas térmicamente a $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ ($30^\circ\text{C}/\text{minuto}$) (∇ es alúmina, \diamond es cuarzo y \blacksquare es pseudobroquita, TiAl_2O_5).

En el caso de la serie de mullitas 2:1 dopadas encontramos alúmina para la muestra 21t02. El resto de muestras de la serie presentan picos de cuarzo y adicionalmente las muestras con mayor contenido en titanio, 21t10 y 21t15, presentan una fase cristalina que contiene titanio con estructura de pseudobroquita y de fórmula TiAl_2O_5 .

Las muestras de la serie 3:2 con bajo contenido en titanio, 32t02 y 32t05, no presentan fases secundarias. Pero a mayores contenidos de titanio si que aparecen ciertas fases: una cantidad prácticamente imperceptible de rutilo en la muestra 32t07 y 32t10 y cuarzo y pseudobrokita en las muestras 32t10 y 32t15.

La presencia de esta fase secundaria que contiene titanio (TiAl_2O_5) en las muestras 21t10, 21t15, 32t10 y 32t15 está indicando que se ha excedido el límite de solubilidad de TiO_2 en la estructura de la mullita. Se puede, por tanto, establecer que el límite de solubilidad para el titanio se encuentra en el rango de $x = 0.07$ y 0.10 y cuando se introduce una cantidad nominal de titanio superior, no todo el titanio entra en la estructura de la mullita y parte de esa cantidad puede formar otras fases cristalinas.

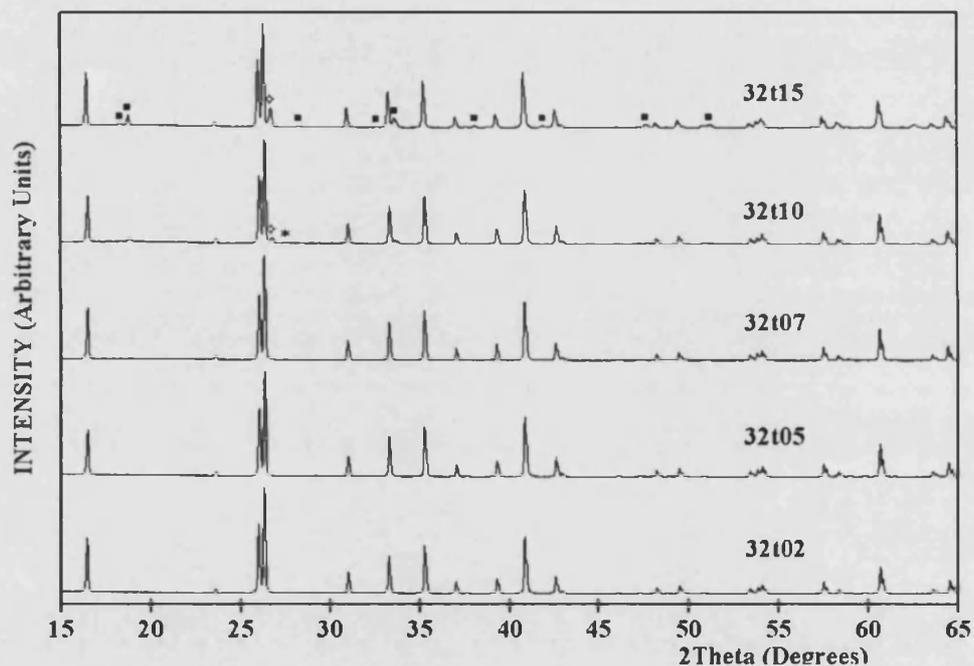


Figura 5.12: DRX de la serie de muestras 3:2 dopadas con titanio y tratadas térmicamente a 1600 °C/2h (30 °C/minuto) (◇ es cuarzo, * es rutilo y ■ es pseudobrokita, TiAl_2O_5).

Las fases cristalinas observadas para cada temperatura se resumen en las siguientes tablas:

	21t02	21t05	21t07	21t10	21t15
800°C	mullita y fase amorfa	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo
900°C	mullita, espinela y fase amorfa	mullita, espinela y fase amorfa	mullita, espinela y fase amorfa	espinela y fase amorfa	espinela y fase amorfa
1100°C	Mullita ortorrómbica	Mullita ortorrómbica	Mullita ortorrómbica	Mullita ortorrómbica	Mullita ortorrómbica
1400°C	Mullita y alúmina	Mullita y cuarzo	Mullita y cuarzo	Mullita, cuarzo y Al ₂ TiO ₅	Mullita, cuarzo y Al ₂ TiO ₅
1600°C	Mullita y alúmina	Mullita y cuarzo	Mullita y cuarzo	Mullita, cuarzo y Al ₂ TiO ₅	Mullita, cuarzo y Al ₂ TiO ₅

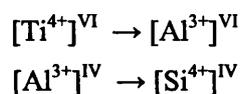
	32t02	32t05	32t07	32t10	32t15
800°C	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa	amorfo
900°C	mullita y fase amorfa	mullita, espinela y fase amorfa	mullita, espinela y fase amorfa	espinela y fase amorfa	espinela y fase amorfa
1100°C	Mullita ortorrómbica	Mullita ortorrómbica	Mullita ortorrómbica	Mullita ortorrómbica	Mullita ortorrómbica
1400°C	Mullita	Mullita	Mullita y rutilo	Mullita, cuarzo, rutilo y Al ₂ TiO ₅	Mullita, cuarzo y Al ₂ TiO ₅
1600°C	Mullita	Mullita	Mullita y rutilo	Mullita, cuarzo, rutilo y Al ₂ TiO ₅	Mullita, cuarzo y Al ₂ TiO ₅

La detección de fases secundarias tiene lugar a partir de una temperatura de 1400 °C. En la serie 2:1 tratada a 1600°C vemos que aparece alúmina para la muestra 21t02 y que el cuarzo está presente a partir de un contenido en titanio de 0.05, aumentando ligeramente su contenido al

aumentar el contenido de dopante. Además las muestras 21t10 y 21t15 presentan pseudobrokita. Por su parte en la serie 3:2 tratada a 1600°C, se observa que las fases secundarias aparecen a partir de un contenido de 0.07 de dopante, aparece primero rutilo el cual ya no se detecta en la muestra 32t15, y para las muestras con mayor contenido en titanio aparece tanto cuarzo como pseudobrokita.

Se ha observado que el cuarzo aparece en cantidades apreciables cuando aparece Al_2TiO_5 . Su aparición se debe a que la formación de la pseudobrokita detrae cierta cantidad de Al de la fase mullita y el exceso de Si que queda se segrega en forma de cuarzo. Por otra parte, el rutilo parece que es un estadio previo a la formación de Al_2TiO_5 . Con el exceso de titanio se forma primero TiO_2 y al aumentar la temperatura ese exceso de titanio da lugar a la generación de pseudobrokita, disminuyendo simultáneamente la presencia de rutilo.

La entrada de titanio en la estructura de la mullita sigue el siguiente mecanismo:



Se produce una sustitución simultánea de Al por Ti en posiciones octaédricas y de Si por Al en posiciones tetraédricas. Así, la entrada de un catión de Ti^{4+} conlleva, como reacción global, la salida de un Si^{4+} . La consecuencia directa es que la mullita se hace más aluminosa (y se enriquecerá más en aluminio cuanto más titanio entre en la estructura) y que el silicio queda en exceso en el medio formando SiO_2 .

En general el enriquecimiento en óxido de aluminio de la mullita hace que en su estructura se generen vacantes de O^{2-} para mantener la electroneutralidad de la red. Sin embargo el proceso en que la mullita se

hace más aluminosa como consecuencia de la entrada de titanio no conlleva asociado un aumento de vacantes de oxígeno ya que la sustitución simultánea de los cationes que intervienen en el proceso hace que se mantenga la electroneutralidad.

El estudio mediante DRX nos sugiere que el titanio podría inducir una separación de fases no demasiado extensa que genera dos fases, una rica en alúmina y otra rica en sílice a partir de las cuales cristalizan simultáneamente dos fases con estructura mullita. La separación de fases que permite la cristalización de espinela, es decir cuando el contenido molar en alúmina en las heterogeneidades es de 71-75 %, está favorecida cuando el contenido en titanio en el gel es grande y/o cuando la velocidad del tratamiento térmico es lenta. El titanio se distribuiría homogéneamente en cada una de las fases que se forman debido a que es un catión con tendencia a ser incorporado en la estructura de la mullita [71].

Análisis mediante espectroscopia infrarroja

Con DRX se ha podido establecer que, tanto para las mullitas 2:1 como 3:2 dopadas, el límite de disolución sólida del titanio corresponde a un valor próximo a $x = 0.07$. Para confirmar qué cantidad de titanio puede incorporarse en la estructura de la mullita se han registrado los espectros de IR de las muestras tratadas a 1600°C.

En la figura 5.13 se observa que para todas las composiciones aparecen las bandas de vibración características de la mullita situadas a 1170, 1130, 905, 845, 750 y 560 cm⁻¹ [25]. También, para las dos series de composiciones, se observa una banda muy débil centrada sobre 650 cm⁻¹ en las muestras con contenido de titanio nominal de $x = 0.10$ y 0.15, cantidades para las que se ha superado el límite de solubilidad. Como se vio con DRX

las muestras tratadas a 1600 °C y que contenían los mayores contenidos de titanio ($x = 0.10, 0.15$) presentaban pseudobrokita como fase cristalina secundaria.

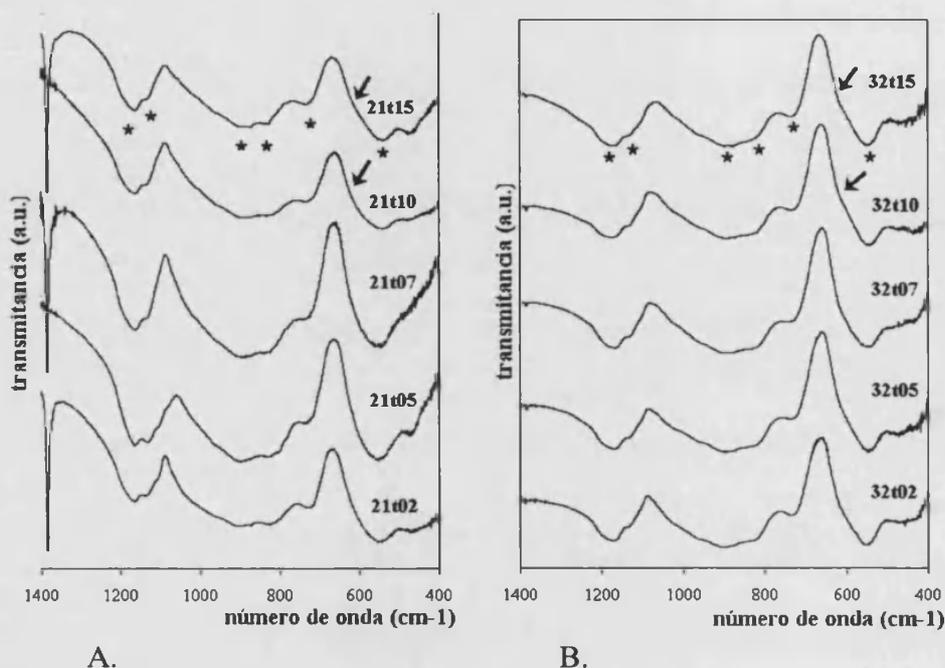


Figura 5.13: Espectros de IR: A. serie 2:1. B. serie 3:2; dopadas con titanio y tratadas térmicamente a 1600 °C/2h (30 °C/minuto) (* son las bandas de vibración características de mullita).

Las bandas de IR de la fase pseudobrokita están localizadas en el rango de 400-900 cm^{-1} [88]. Se distinguen dos grupos de bandas: el primero presenta un pico agudo a 466 cm^{-1} y el segundo presenta tres picos centrados a 653, 723 y 843 cm^{-1} . Como únicamente el pico de 653 cm^{-1} no solapa con las bandas características de mullita, su detección en las muestras indicaría que se ha alcanzado el límite de solubilidad. En la figura 5.13, en las muestras 21t10, 21t15, 32t10 y 32t15, se ha marcado la existencia de una banda de absorción entre 640 y 670 cm^{-1} que indica la presencia de fase pseudobrokita y que por tanto sugiere que en estas muestras se ha

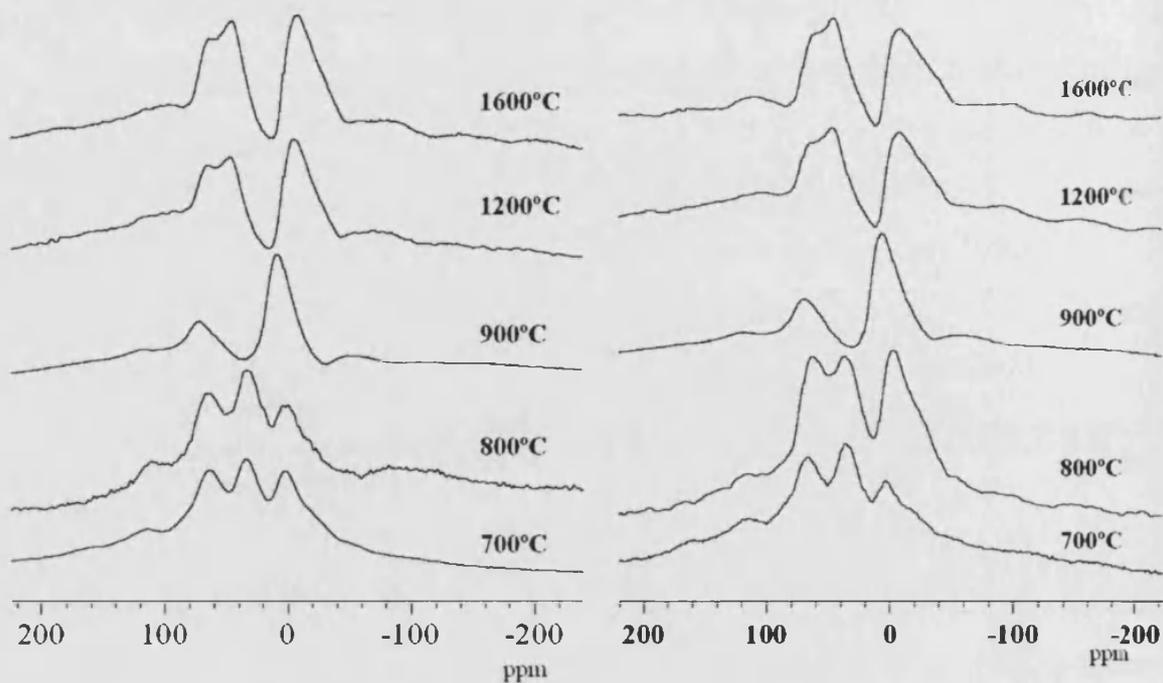
sobrepasado el límite de disolución sólida. Es decir que en ambas series de mullita el límite de solubilidad se encuentra aproximadamente en $x = 0.07$.

Análisis mediante resonancia magnética nuclear

Mediante RMN se ha estudiado el entorno químico de aluminio y silicio durante el proceso de mullitización.

En el caso del aluminio, figura 5.14, se observa en las dos series que cuando las muestras son tratadas a bajas temperaturas se obtienen tres picos sobre 65, 34 y 0 ppm correspondientes a tres entornos de coordinación, tetra, penta y hexacoordinado, los cuales suelen localizarse en los intervalos 50-80, 30-40 y (-10)-15 ppm respectivamente [32, 89]. La señal correspondiente a un índice de coordinación cinco suele observarse antes de la cristalización de la mullita, cuando en la muestra hay fase amorfa [30]. Cuando la temperatura es de 900 °C, que es cuando se empieza a formar la mullita, la señal de aluminio pentacoordinado desaparece y solo se detecta aluminio tetra y hexacoordinado. Para temperaturas superiores, entre 1200 y 1600 °C, el espectro no sufre cambios y se observan dos señales correspondientes a tetra y hexacoordinación. En la señal tetraédrica se observa un doblete en las posiciones aproximadas de 60 y 44 ppm que se asignan a átomos de aluminio en posiciones tetraédricas T y T* respectivamente [30].

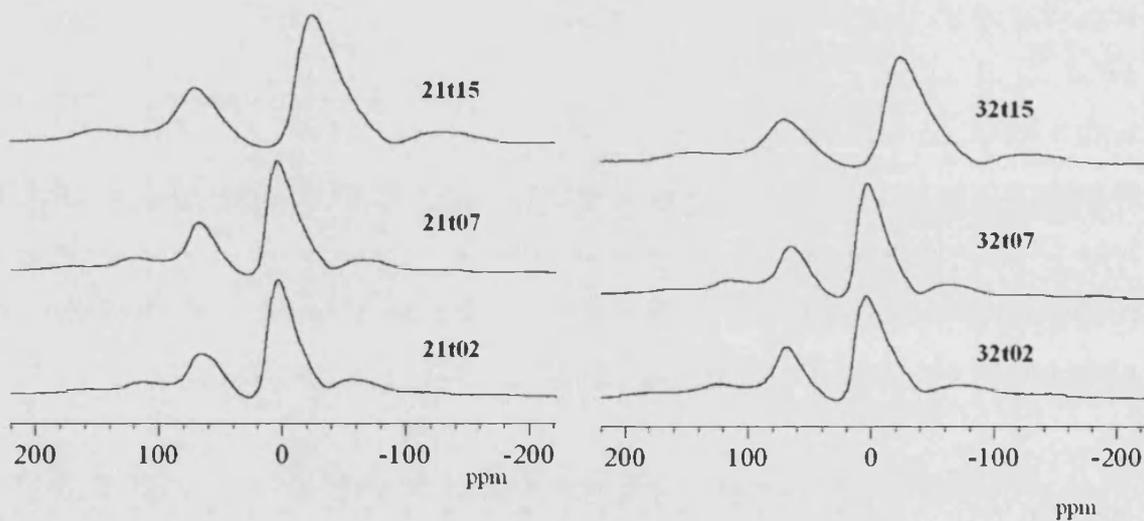
La figura 5.15 muestra que el entorno químico del Al a 900°C es similar en todas las muestras y es independiente de la cantidad de dopante.



A.

B.

Figura 5.14: Espectros de ^{27}Al -RMN: A. muestra 21t05. B. muestra 32t05. Las muestras se han tratado desde 700° a 1600°C (30 °C/minuto).



A.

B.

Figura 5.15: Espectros de ^{27}Al -RMN: A. muestras 21t02, 21t07 y 21t15. B. muestras 32t02, 32t07 y 32t15. Las muestras se han tratado a 900°C/2h (30 °C/minuto).

Estos resultados son similares a los obtenidos para las mullitas no dopadas. Así, durante la formación de mullita se produce una reorganización de átomos de aluminio: antes de la formación de mullita el aluminio pasa por un estado intermedio pentacoordinado que evoluciona a tetra y hexacoordinación a temperaturas superiores a 900°C, cuando empieza a formarse la mullita.

En el espectro de ²⁹Si-RMN de la muestra 32t07 se observa una única señal para todas las temperaturas estudiadas situada en el rango (-80)-(-100) ppm que corresponde a un entorno tetraédrico para el silicio, SiO₄. Las señales anchas observadas a 900 y 1000°C indican que la mullita formada es menos cristalina que la obtenida a 1400°C. Este hecho se vio también mediante DRX. Los espectros de las muestras tratadas a bajas temperaturas mostraban picos de mullita poco intensos junto con una importante cantidad de fase amorfa mientras que para mayores temperaturas, a partir de 1100°C, la mullitización es mayor y prácticamente no se detectaba fase amorfa.

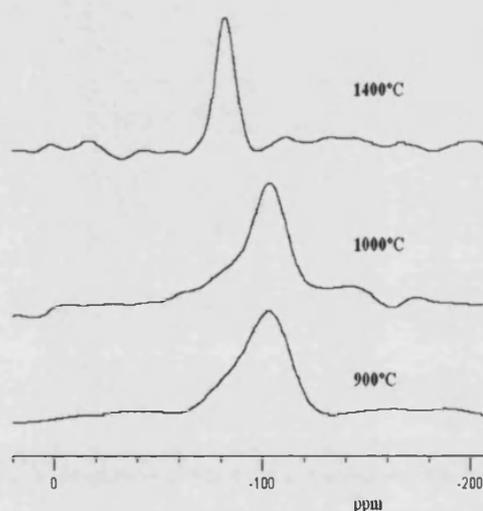


Figura 5.16: Espectros de ²⁹Si-RMN de la muestra 32t07 tratada a distintas temperaturas (30 °C/minuto).

5.3.3. Determinación de los parámetros de celda

Los parámetros de celda unidad de las mullitas dopadas obtenidos a partir de datos de RX mediante los programas LSQC y POWCAL son:

Tabla 5.III: Parámetros de celda unidad para las muestras dopadas con titanio calcinadas a 1100 °C. También se recogen los valores de las mullitas no dopadas para comparar.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
21	7.583(2)	7.683(2)	2.884(1)	168.03(1)
21t02	7.569(3)	7.688(3)	2.888(1)	168.05(1)
21t05	7.578(1)	7.693(1)	2.892(1)	168.57(1)
21t07	7.580(2)	7.697(1)	2.893(1)	168.75(1)
21t10	7.589(3)	7.704(2)	2.897(1)	169.39(1)
21t15	7.588(1)	7.711(1)	2.902(1)	169.80(1)

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
32	7.574(3)	7.688(3)	2.881(1)	167.77(1)
32t02	7.568(1)	7.691(1)	2.886(2)	167.98(1)
32t05	7.571(1)	7.696(1)	2.889(1)	168.36(1)
32t07	7.572(1)	7.697(1)	2.891(1)	168.50(1)
32t10	7.576(4)	7.703(3)	2.893(1)	168.83(1)
32t15	7.573(2)	7.705(2)	2.897(1)	169.04(1)

Tabla 5.IV: Parámetros de celda unidad para las muestras dopadas con titanio calcinadas a 1200 °C. También se recogen los valores de las mullitas no dopadas para comparar.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
21	7.574(4)	7.684(4)	2.888(1)	168.07(1)
21t02	7.579(1)	7.685(1)	2.890(1)	168.33(1)
21t05	7.581(1)	7.696(1)	2.893(1)	168.79(1)
21t07	7.581(1)	7.696(1)	2.893(1)	168.79(1)
21t10	7.582(2)	7.704(1)	2.897(3)	169.22(1)
21t15	7.579(1)	7.712(1)	2.902(2)	169.61(1)

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
32	7.559(3)	7.688(2)	2.884(1)	167.55(1)
32t02	7.560(1)	7.691(1)	2.886(1)	167.79(1)
32t05	7.567(2)	7.695(2)	2.890(1)	168.28(1)
32t07	7.566(1)	7.698(1)	2.892(1)	168.39(1)
32t10	7.565(2)	7.706(2)	2.894(1)	168.75(1)
32t15	7.566(2)	7.709(2)	2.897(1)	168.93(1)

Tabla 5.V: Parámetros de celda unidad para las muestras dopadas con titanio calcinadas a 1400 °C. También se recogen los valores de las mullitas no dopadas para comparar.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
21	7.577(2)	7.682(2)	2.886(1)	167.98(1)
21t02	7.573(1)	7.686(1)	2.889(1)	168.13(1)
21t05	7.574(4)	7.694(4)	2.891(1)	168.48(1)
21t07	7.572(2)	7.699(1)	2.892(1)	168.63(1)
21t10	7.573(3)	7.705(3)	2.897(1)	169.03(1)
21t15	7.568(1)	7.708(1)	2.899(1)	169.11(1)

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
32	7.546(2)	7.693(1)	2.883(1)	167.34(1)
32t02	7.544(4)	7.697(4)	2.886(1)	167.57(1)
32t05	7.556(1)	7.697(1)	2.889(1)	168.03(1)
32t07	7.555(2)	7.699(2)	2.890(1)	168.09(1)
32t10	7.549(4)	7.701(3)	2.890(1)	168.01(1)
32t15	7.554(2)	7.705(2)	2.893(1)	168.40(1)

Tabla 5.VI: Parámetros de celda unidad para las muestras dopadas con titanio calcinadas a 1500 °C. También se recogen los valores de las mullitas no dopadas para comparar.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
21	7.571(2)	7.682(2)	2.886(1)	167.82(1)
21t02	7.573(2)	7.688(2)	2.888(1)	168.17(1)
21t05	7.573(1)	7.696(1)	2.892(1)	168.54(1)
21t07	7.569(2)	7.701(2)	2.893(1)	168.62(1)
21t10	7.568(2)	7.703(2)	2.894(1)	168.73(1)
21t15	7.557(1)	7.706(1)	2.893(1)	168.51(1)

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
32	7.539(3)	7.693(2)	2.882(1)	167.17(1)
32t02	7.543(3)	7.697(2)	2.885(1)	167.50(1)
32t05	7.544(2)	7.701(1)	2.889(1)	167.82(1)
32t07	7.550(2)	7.700(2)	2.890(1)	168.01(1)
32t10	7.547(1)	7.702(1)	2.891(1)	168.04(1)
32t15	7.548(3)	7.702(2)	2.891(1)	168.06(1)

Tabla 5.VII: Parámetros de celda unidad para las muestras dopadas con titanio calcinadas a 1600 °C. También se recogen los valores de las mullitas no dopadas para comparar.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
21	7.568(1)	7.684(1)	2.885(1)	167.79(1)
21t02	7.572(1)	7.689(1)	2.889(1)	168.19(1)
21t05	7.573(1)	7.697(1)	2.892(1)	168.55(1)
21t07	7.571(2)	7.699(1)	2.893(1)	168.64(1)
21t10	7.567(1)	7.699(1)	2.893(1)	168.57(1)
21t15	7.560(3)	7.700(2)	2.892(1)	168.36(1)

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
32	7.540(2)	7.693(2)	2.882(1)	167.18(1)
32t02	7.540(2)	7.697(2)	2.886(1)	167.47(1)
32t05	7.549(3)	7.696(3)	2.889(1)	167.84(1)
32t07	7.553(3)	7.696(2)	2.890(1)	168.01(1)
32t10	7.555(2)	7.699(2)	2.892(1)	168.22(1)
32t15	7.551(3)	7.700(2)	2.892(1)	168.14(1)

Se observa que los valores de los parámetros de celda unidad obtenidos varían en función de la temperatura y de la composición del sistema.

Mediante DRX vimos que, para las dos series de mullitas dopadas, a 1600 °C se formaba pseudobrokita como fase cristalina secundaria lo que indicaba que se había superado el límite de solubilidad del titanio en la estructura de la mullita, y se llegó a establecer que el valor de dicho límite de solubilidad estaba comprendido en el rango de composiciones $x = 0.07$ y 0.10 . Una manera de confirmar qué cantidad de óxido de titanio se puede incorporar en la fase mullita es estudiar los cambios que se producen en los valores de los parámetros de red con la temperatura para cada una de las composiciones nominales.

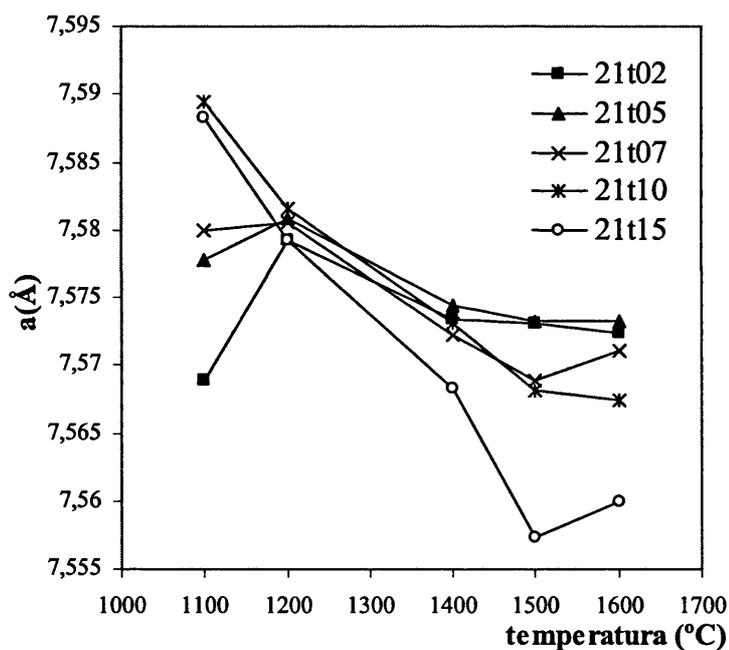


Figura 5.17: Variación del parámetro de celda a en función de la temperatura para cada una de las composiciones nominales de la serie 2:1.

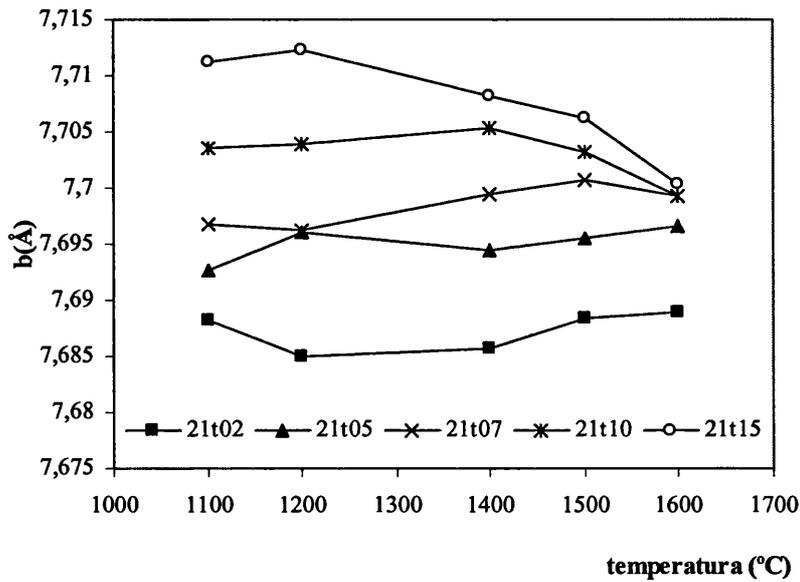


Figura 5.18: Variación del parámetro de celda b en función de la temperatura para cada una de las composiciones nominales de la serie 2:1.

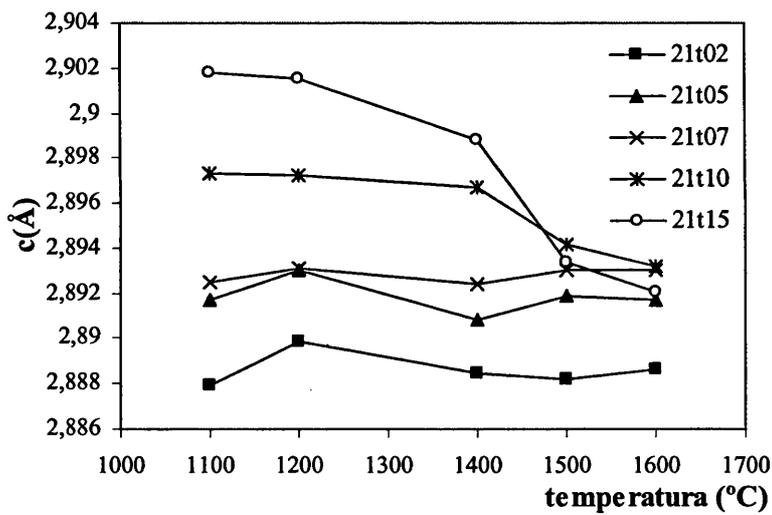


Figura 5.19: Variación del parámetro de celda c en función de la temperatura para cada una de las composiciones nominales de la serie 2:1.

En las representaciones gráficas se observa que los tres parámetros de celda aumentan al aumentar el contenido de titanio para una temperatura dada. Dicho aumento es más acusado en un rango de bajas temperaturas, entre 1100 y 1400 °C y en las composiciones nominales $x = 0.02$ y 0.07 . La variación de los tres parámetros para los mayores contenidos de titanio, 21t10 y 21t15, es errático puesto que se ha sobrepasado el límite de disolución sólida y se tiene pseudobrokita como fase secundaria.

Si estudiamos la variación de los parámetros de red con la temperatura para una determinada cantidad de dopante se observa que la tendencia del parámetro a es disminuir al aumentar la temperatura. Como el contenido en alúmina es directamente proporcional al valor del parámetro a , la variación observada para dicho parámetro puede ser debida a que la mullita que se forma inicialmente es rica en alúmina y a medida que aumenta la temperatura la mullita se hace más siliciosa por lo que se observa una disminución, esto se ajusta a la tendencia observada en geles de mullita en los que se obtiene una mullita más rica en sílice al aumentar la temperatura de calcinación [25]. Por otra parte, los parámetros b y c permanecen prácticamente constantes.

Una estimación semicuantitativa del límite de solubilidad del óxido de titanio en la estructura de la mullita se puede obtener mediante la representación gráfica del volumen de celda frente a la composición nominal en óxido de titanio para temperaturas comprendidas entre 1400 y 1600 °C. Cuando se introduce titanio en el sistema, el mecanismo de formación de la mullita sugerido por Schneider consiste en la sustitución de Al³⁺ por Ti⁴⁺ en posiciones octaédricas y la sustitución simultánea de Si⁴⁺ por Al³⁺ para la compensación de cargas en la red [71]. Así para la determinación del límite de solubilidad se selecciona este rango de temperaturas debido a que a partir

de 1400 °C se ha producido el reemplazamiento de Si^{4+} por Al^{3+} de forma prácticamente completa.

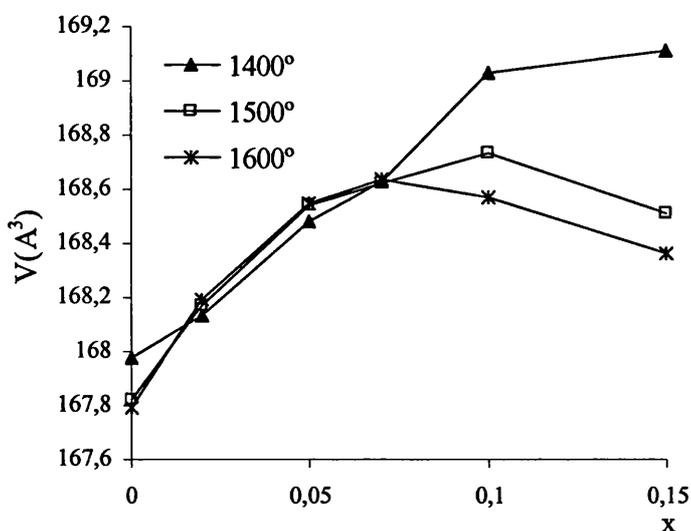


Figura 5.20: Variación del volumen en función del contenido en óxido de titanio en las mullitas 2:1 dopadas para las temperaturas 1400, 1500 y 1600 °C.

Para las temperaturas 1500 y 1600 °C se observa que el volumen de celda aumenta al aumentar el contenido en titanio hasta llegar a una composición $x = 0,07$. Para contenidos mayores, $x = 0,10$ y $0,15$, el volumen permanece constante o disminuye ligeramente. Es decir, cada curva está formada por dos tramos definidos, cada uno de ellos, con una función matemática distinta. Esta tendencia no se observa de forma tan evidente a 1400 °C.

El aumento en el volumen de celda hasta $x = 0,07$ es debido a la entrada de Ti^{4+} en la estructura de la mullita. Esta entrada se puede explicar mediante dos posibles mecanismos de sustitución. El primero consiste en la sustitución de Al^{3+} por Ti^{4+} en posiciones octaédricas y simultáneamente el

Si⁴⁺ es reemplazado por Al³⁺ para compensar el exceso de carga [71]. Estos dos procesos simultáneos darían lugar a un aumento en el volumen de celda. El otro mecanismo de sustitución consiste en el reemplazamiento directo de Si⁴⁺ por Ti⁴⁺ en posiciones tetraédricas, que también daría lugar a un incremento en el volumen de celda. Aunque el Ti⁴⁺ presenta cierta tendencia en ocupar posiciones octaédricas [71, 90], se conocen silicatos dopados con este catión en los que el titanio ocupa entornos tetraédricos [78]. Con los datos experimentales de que disponemos no es posible elucidar qué mecanismo de sustitución es el que tiene lugar en la formación de la disolución sólida.

Por otra parte, el continuo incremento del volumen de celda hasta $x = 0.07$ indica que el límite de solubilidad del catión no se ha alcanzado todavía, solo cuando la cantidad de TiO₂ llega a dicho límite se observa que el volumen de celda se mantiene constante o comienza a disminuir [76]. Podemos establecer por tanto que el límite de disolución sólida de TiO₂ en la estructura de la mullita 2:1 corresponde a la zona de la gráfica en que se produce el cambio de pendiente, es decir corresponde a un rango de valores de x entre 0.07-0.075.

La variación de los parámetros de celda en la serie 3:2 es similar a la que se presentaba en la serie 2:1. Los tres parámetros de celda aumentan al aumentar el contenido de titanio para una temperatura dada, pero para los mayores contenidos en titanio, 21t10 y 21t15, la variación no está demasiado clara debido a que se ha alcanzado el límite de disolución sólida.

Al igual que en la serie 2:1, la tendencia de variación del parámetro α con la temperatura para una determinada cantidad de dopante es disminuir al aumentar la temperatura, es decir, se forma inicialmente una mullita rica en alúmina que se hace más siliciosa al aumentar la temperatura. Tanto el

parámetro b , excepto para la muestra 32t02, como el parámetro c permanecen prácticamente constantes con el incremento de temperatura.

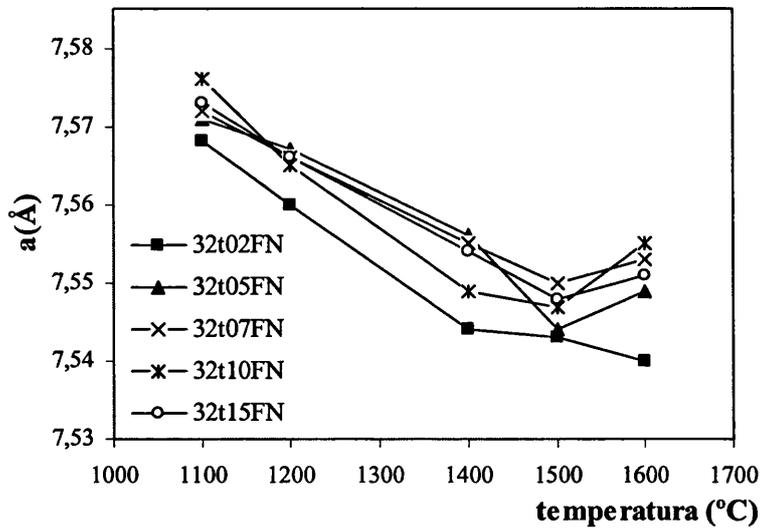


Figura 5.21: Variación del parámetro de celda a en función de la temperatura para cada una de las composiciones nominales de la serie 3:2.

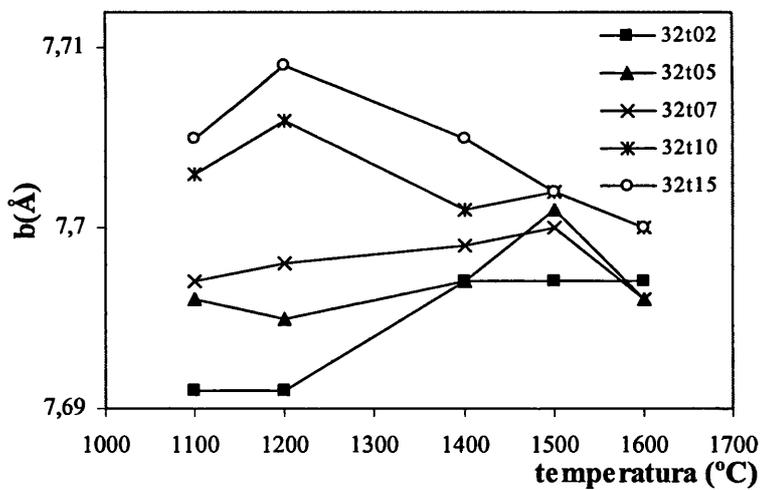


Figura 5.22: Variación del parámetro de celda b en función de la temperatura para cada una de las composiciones nominales de la serie 3:2.

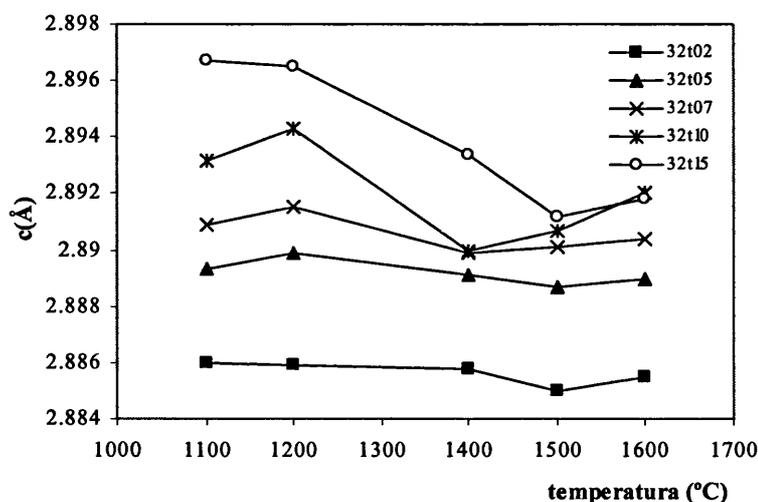


Figura 5.23: Variación del parámetro de celda c en función de la temperatura para cada una de las composiciones nominales de la serie 3:2.

Para la estimación semicuantitativa del límite de solubilidad del óxido de titanio en la estructura de la mullita 3:2 se representa el volumen de celda frente a la composición nominal en óxido de titanio para las temperaturas comprendidas entre 1400 y 1600 °C.

En la siguiente figura (5.24) se observa que el volumen de celda aumenta al aumentar el contenido en titanio hasta llegar a una composición nominal $x = 0.07$. Para contenidos mayores, $x = 0.10$ y 0.15 , el volumen permanece constante o disminuye ligeramente. Como ya se indicó en la serie 2:1, el aumento en el volumen de celda hasta $x = 0.07$ es debido a la entrada de Ti^{4+} en la estructura de la mullita y a partir de ese valor la variación de volumen permanece prácticamente constante (es más evidente para 1500 °C). En esa zona, entre 0.07 y 0.075, en la que cambia la pendiente de las dos

rectas que forman la representación gráfica se establece el límite de disolución sólida de TiO_2 en la estructura de la mullita 3:2.

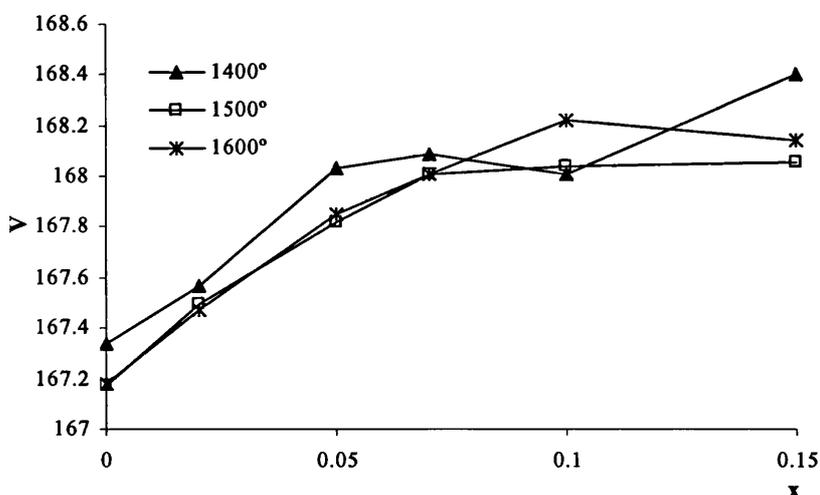


Figura 5.24: Variación del volumen en función del contenido en óxido de titanio en las mullitas 3:2 dopadas para las temperaturas 1400, 1500 y 1600 °C.

El límite de solubilidad de TiO_2 establecido para las dos mullitas, 2:1 y 3:2, corresponde a un mismo rango de valores de x, entre 0.07 y 0.075, pero como los dos tipos de mullita contienen distinto porcentaje molar de alúmina, la solubilidad del catión dependerá de la composición del sistema. Se puede estimar el límite de solubilidad en:

Mullita	x	% en peso (TiO_2)	% molar (TiO_2)
2:1	0.07-0.075	4.1-4.4	4.6-4.9
3:2	0.07-0.075	3.8-4.1	4.1-4.4

Se observa que el límite de solubilidad de TiO₂ es ligeramente superior para la mullita 2:1 debido a que presenta un mayor porcentaje de alúmina en su composición lo que permite que haya una mayor sustitución de Al³⁺ por Ti⁴⁺ en posiciones octaédricas.

El límite de disolución sólida que se ha determinado es comparable a los resultados obtenidos por diferentes autores empleando distintos materiales de partida y distintas técnicas de cuantificación. Sin embargo los resultados de la bibliografía se refieren a la mullita 3:2 y no existen datos en relación a la mullita 2:1. Schneider [71] determinó mediante DRX, microanálisis y EPR el límite de solubilidad de diferentes óxidos en la estructura de la mullita y estableció que para el TiO₂ se encontraba en 5.2 % en peso. Murthy and Hummel [82] mediante aplicación de DRX a mezclas de mullita pura y distintos óxidos cuantificaron que el límite de solubilidad se hallaba en un intervalo entre 2 y 4 % en peso de TiO₂ a una temperatura de 1600 °C. Por último, Green and White [83] establecieron el límite en un 6 % en peso a través de datos de microsonda.

5.4 CONCLUSIONES

Se han sintetizado y caracterizado geles monofásicos precursores de mullita dopados con TiO₂ de composición 2(Al_{2-x}Ti_xO₃).(SiO₂) y 3(Al_{2-x}Ti_xO₃).2(SiO₂) donde x toma los valores 0.02, 0.05, 0.07, 0.10 y 0.15, con el objetivo de estudiar el efecto que induce el titanio en el proceso de mullitización. Así mismo se ha estudiado la formación de la disolución sólida y se ha estimado el límite de solubilidad de TiO₂ en el sistema.

El análisis de los geles secos mediante espectroscopia infrarroja muestra la presencia de una red de enlaces Si-O-Al que reflejan una elevada homogeneidad química de los materiales de partida.

Mediante ATD se ha observado que para las dos series de mullitas la temperatura de formación de dicha fase cristalina disminuye al aumentar el contenido de titanio y esos valores son ligeramente inferiores para la serie de mullitas 2:1. Los resultados también indican que, en el primer estadio y tanto para la composición 2:1 como para la 3:2, se forman simultáneamente dos tipos de mullita, una más rica en sílice y otra más aluminosa.

Mediante DRX se observa que en los primeros estadios de la formación de la mullita, a 900 °C, junto con esta fase cristalina se forma una muy pequeña cantidad de espinela Al-Si. Esta espinela transforma en mullita a una temperatura aproximada de 1100 °C. Es decir, el titanio favorece la formación de mullita a bajas temperaturas pero también induce una pequeña separación de fases que genera dos fases, una rica en alúmina y otra rica en sílice a partir de las cuales cristalizan dos fases con estructura mullita, como indicaban los resultados de ATD. Además esa pequeña separación de fases genera heterogeneidades locales con contenidos en alúmina entre 71 y 75 % en peso que favorecen la cristalización de una pequeña cantidad de espinela que se transforma en fase mullita a 1100 °C. Al seguir aumentando la temperatura los picos de mullita aumentan de intensidad lo que indica que se forma más mullita. A 1600 °C, además de mullita, cristaliza una pequeña cantidad de una fase secundaria que contiene titanio, con estructura de pseudobrokita, en las muestras 21t10, 21t15, 32t10 y 32t15. La aparición de esta fase secundaria indica que a partir de un contenido en titanio superior a $x = 0.10$ se ha sobrepasado el límite de disolución sólida, pudiéndose

establecer que el límite de solubilidad de TiO₂ en la estructura de la mullita está en torno a $x = 0.07$.

Como ocurría en las mullitas no dopadas, la formación de mullita a partir de geles monofásicos dopados con titanio está acompañada por una reorganización de los átomos de aluminio en la estructura. El aluminio pasa de un entorno pentacoordinado poco estable a tetra y hexacoordinación a partir de 900 °C que es la temperatura a partir de la que aproximadamente se forma mullita.

La introducción de Ti⁴⁺ en la estructura de la mullita hace que los valores de los parámetros y del volumen de celda varíen respecto de los de las mullitas no dopadas. Para las dos series de mullitas dopadas los parámetros de celda aumentan al aumentar el contenido de titanio para una temperatura dada. Y cuando estudiamos la variación de dichos parámetros con la temperatura para una determinada cantidad de dopante se observa que la tendencia de a es disminuir al aumentar la temperatura, es decir, que la primera mullita que se forma es rica en alúmina y se hace más siliciosa al aumentar la temperatura. Respecto a los parámetros b y c se puede decir que permanecen prácticamente constantes con el incremento de la temperatura.

Mediante la representación gráfica del volumen de celda frente a la composición, x , se han comprobado los resultados obtenidos mediante DRX y espectroscopia infrarroja respecto al límite de solubilidad de TiO₂ en la estructura de la mullita, pero además se ha podido establecer dicho límite de forma semicuantitativa. Para las dos mullitas, 2:1 y 3:2, el límite de disolución sólida corresponde a un rango de valores de x entre 0.07 y 0.075 pero como las mullitas tienen un porcentaje de alúmina distinto en función

de su composición, el límite de solubilidad en porcentaje en peso es diferente para cada una de ellas. Se ha estimado que para la mullita 2:1 se encuentra en un rango de 4.1-4.4 % en peso de TiO_2 y para la 3:2 en el rango 3.8-4.1 %.

CAPÍTULO 6
ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE MULLITAS
DOPADAS CON TiO₂

El conocimiento de la microestructura de un material permite la optimización de sus propiedades y aplicaciones. La introducción de óxido de titanio como dopante genera un crecimiento anisotrópico de los granos de mullita, lo que permite la mejora de las características mecánicas de los materiales.

6.1 INTRODUCCIÓN

Como se vio en el capítulo cuarto, la mullita 2:1 y 3:2 no dopada tratada a elevadas temperaturas, 1600 °C, presentaba una microestructura caracterizada por partículas equigranulares menores de 500 nm [39]. Sin embargo la introducción de titanio en la mullita produce un aumento del tamaño de grano y además favorece que éstos presenten un contorno de tipo tabular [71].

Algunos factores que condicionan la morfología de los cristales de mullita son la presencia de fase líquida, la composición nominal, las condiciones de mezcla de los precursores y las condiciones de procesado [45]. Así la obtención de granos de forma acicular estaría asociada con la presencia de fase líquida a la temperatura del tratamiento térmico que hace disminuir la viscosidad del medio permitiendo la movilidad de las especies químicas que se difunden [7].

El crecimiento de grano anisotrópico es un fenómeno poco estudiado que permite el desarrollo de nuevos materiales con microestructuras características y propiedades específicas. Suele presentarse en materiales que pertenecen al sistema cristalográfico hexagonal como Al_2O_3 , en estructuras en cadenas como en el borato de aluminio o la mullita y en superestructuras en capas como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

La mullita tiene una marcada tendencia a crecer de forma tabular si los granos no presentan restricciones espaciales como en el caso de la solidificación direccional o en la síntesis de “whiskers” (agujas de mullita). En estos casos los cristales crecen a lo largo del eje c y se enlazan a través de las superficies {110} y {111} respectivamente. Este hecho se debe a que

termodinámicamente dichos planos tienen la menor energía y se desarrolla el crecimiento de los cristales en la dirección $\langle 001 \rangle$. Este hábito de crecimiento está estrechamente relacionado con la estructura cristalina de la mullita en la que las cadenas de AlO₆ están alineadas en la dirección c y están unidas por tetraedros de AlO₄ y SiO₄ [77].

En la bibliografía existen algunos trabajos en los que se estudia el crecimiento anisotrópico de los granos de mullita al introducir titanio como dopante, pero ninguno de ellos se refiere a mullita obtenida a partir de geles monofásicos.

Hong et al. [76, 77] estudiaron la densificación y el crecimiento anisotrópico de los granos en mullitas dopadas con distintos contenidos de titanio de diferente tamaño de partícula obtenidas a partir de geles difásicos. Observaron que el titanio favorece la densificación del material al reducir la viscosidad del medio. Cuando el material densifica presenta una microestructura equiaxial a partir de la cual comienzan a crecer granos de mullita anisotrópicos con forma tabular. La temperatura a la que comienza el crecimiento de grano anisotrópico disminuye al aumentar el contenido de titanio. La menor temperatura a la que se produce el crecimiento anisotrópico fue aproximadamente 1500 °C para la mullita con un 5 % en peso de titanio. Por otro lado para una misma temperatura un mayor contenido de titanio favorece un mayor crecimiento anisotrópico de los granos. El parámetro “aspect ratio” o “relación de aspecto”, que es una medida del grado de anisotropía, aumenta con el contenido en TiO₂ y disminuye al disminuir el tamaño de partícula del óxido de titanio.

Baudin et al. [90] observaron que la adición de TiO_2 en cantidades inferiores al límite de solubilidad, en su caso estimado en 2.9 ± 0.2 % en peso a 1600 °C, favorecía la velocidad de sinterización. En cambio, la adición de cantidades superiores a dicho límite tenía el efecto contrario. Además el tamaño de grano formado y simultáneamente la porosidad aumentan al aumentar el contenido de TiO_2 utilizado como dopante.

Johnson et al. [91] estudiaron la formación de mullita a partir de caolinita y mezclas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopadas con distintos cationes, a temperaturas entre 1650 y 1700 °C. En el caso del titanio observaron que favorecía un mayor crecimiento de los cristales, comparándolos con las mullitas sin dopar, los cuales presentaban una forma rectangular con los contornos redondeados. Este efecto se debe a que el dopante disminuye la viscosidad de la fase líquida lo que incrementa la difusividad de las especies.

En esta etapa se ha realizado la caracterización microestructural de las mullitas de composición nominal 3:2 y 2:1 dopadas con cantidades crecientes de TiO_2 . En primer lugar se ha determinado el tamaño de cristalito y las microtensiones mediante los métodos de análisis de perfil lo que nos permitirá conocer aspectos del posible mecanismo de reacción de mullitización. A continuación, mediante métodos de microscopía electrónica se ha examinado si existe relación entre la composición química de las mullitas, el contenido de titanio y la temperatura final alcanzada, con el crecimiento anisotrópico de los granos de mullita.

6.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.2.1. Técnicas experimentales de caracterización

- Difracción de Rayos X de polvo

Se ha determinado el tamaño promedio de cristalito y las microtensiones aplicando los métodos de Langford, de Williamson-Hall y de Warren-Averbach. Los difractogramas de rayos X de polvo se obtuvieron en un equipo Siemens modelo D-5000 de radiación CuK α con monocromador de grafito. Los registros se realizaron con un programa en el intervalo 10-110°(2 θ) acumulando señal durante 20 segundos cada 0.02°.

Los perfiles de los picos de difracción seleccionados en cada una de las muestras se ajustan a la función matemática modelo pseudo-Voigt o Pearson VII mediante la aplicación informática PROFILE de Bruker/Socabim. Para la determinación experimental de los perfiles de línea instrumentales se ha procedido de forma similar utilizando como material de referencia estándar LaB₆ (SRM 660a) proporcionado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología.

Para la aplicación de los métodos de análisis de perfil se ha seleccionado ciertas reflexiones de la mullita intensas y que no presentan solapamiento. El método de Langford se ha aplicado a través del programa de Louër y se han analizado las reflexiones 001, 220, 111, 121, 421 y 002. El método de Warren-Averbach se ha aplicado a través del programa WIN-CRYSIZE de Bruker. Las reflexiones de la mullita seleccionadas han sido las parejas 110/220 y 001/002 a partir de las cuales se puede determinar el tamaño promedio de los cristalitos de mullita a lo largo de las direcciones cristalográficas [110] y [001] respectivamente.

- Microscopía electrónica de barrido, SEM

La información microestructural de las muestras se ha obtenido con un microscopio de emisión de campo Hitachi S-4100, trabajando a 30 kV. Las observaciones se han realizado sobre muestras en polvo atacadas con HF 20% vol. durante un tiempo que varía en función de la muestra tratada, entre 2 y 4 minutos. Las muestras se han dispersado en etanol con ayuda de un equipo de ultrasonidos y se han goteado sobre un portamuestras de aluminio, posteriormente se han recubierto de una fina capa de oro/paladio para favorecer la conductividad de los electrones en la superficie de la muestra.

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Análisis microestructural mediante RX

Aplicación de los métodos simplificados

Se han determinado los parámetros microestructurales para las mullitas de composición nominal 2:1 y 3:2 con contenidos crecientes de TiO₂ para temperaturas finales desde 900 a 1600 °C durante 2 h (tabla 6.I). Los valores de tamaño de cristalito y de microtensiones se han obtenido como valores promedio de estos parámetros correspondientes a todas las reflexiones estudiadas, las cuales son 001, 220, 111, 121, 421 y 002. En la tabla también se recogen los parámetros microestructurales de las mullitas no dopadas para comparar los resultados. En este caso las reflexiones que se han utilizado para hallar los valores promedio son 001, 220, 111, 130, 201, 121 y 002.

Tabla 6.I: Tamaño promedio de cristalito de las mullitas 2:1 y 3:2 dopadas con titanio obtenidos mediante el método de Langford (ϵ_{BL}) y microtensiones obtenidas mediante los diagramas de Williamson-Hall (ϵ_{WH}).

Temperatura (°C)	Mullitas 2:1			Mullitas 3:2		
	Muestra	ϵ_{BL} (Å)	$\epsilon_{WH} \cdot 10^4$	Muestra	ϵ_{BL} (Å)	$\epsilon_{WH} \cdot 10^4$
900	21	464	19,02	32	230	31,5
	21t02	355	24,52	32t02	289	25,6
	21t05	454	10,83	32t05	333	5,3
	21t07	459	14,08	32t07	312	19,8
1100	21	558	9,6	32	392	10,1
	21t02	523	2,3	32t02	483	2,5
	21t05	643	6,5	32t05	577	0
	21t07	651	6,7	32t07	564	0
	21t15	786	5,6	32t15	691	0
1200	21	618	2,8	32	501	6,8
	21t02	597	0,4	32t02	497	0
	21t05	693	0	32t05	635	4
	21t07	578	0	32t07	606	0,7
	21t15	766	4,4	32t15	690	8,4
1400	21	623	4,5	32	621	5,7
	21t02	705	0	32t02	641	2,7
	21t05	846	0,2	32t05	714	2,5
	21t07	650	4,7	32t07	537	7,3
	21t10	561	0	32t10	560	0
	21t15	609	15	32t15	546	12,1
1500	21	875	0	32	584	6,8
	21t02	648	0	32t02	571	0
	21t05	658	0	32t05	620	0
	21t07	648	0	32t07	637	0
	21t10	700	10,1	32t10	584	0
	21t15	482	6,2	32t15	546	1,4
1600	21	744	7,9	32	863	4,4
	21t02	726	0	32t02	1365	4,1
	21t05	1251	3,2	32t05	1131	0
	21t07	1206	2,8	32t07	1227	1,7
	21t10	1113	6,2	32t10	1013	0
	21t15	706	6,1	32t15	976	7,1

Como ocurría en las mullitas no dopadas, a bajas temperaturas (900 °C) el tamaño de cristalito promedio es mayor para las muestras de todas las composiciones de la serie 2:1. En general en todas las muestras se observa que aumenta el tamaño de cristalito a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo para la mayor temperatura, 1600 °C, las mullitas 3:2 alcanzan mayores tamaños de cristalito.

Por otra parte vemos que para cada temperatura el tamaño de cristalito varía según el contenido de titanio. En la mullita 3:2 la tendencia general consistiría en un aumento de tamaño de cristalito al aumentar el valor de x pero el aumento del contenido de titanio de 0.05 a 0.07 produce una ligera disminución del valor de tamaño de cristalito. La tendencia de las muestras de composición 2:1 sería similar pero la variación de los parámetros es algo errática.

En el caso de las microtensiones se observa que son significativas, principalmente, a bajas temperaturas. Todas las muestras a 900 °C presentan una tensión considerable, siendo menor para el resto de temperaturas, e incluso en algunos casos, podría considerarse despreciable.

Esto puede observarse gráficamente con la representación de Williamson-Hall, β_f^* vs d^* , para el caso de la mullita 21t05 (figura 6.1). Se observa que la pendiente es más acusada para la recta de 900 °C y decrece al aumentar la temperatura pudiéndose considerar incluso despreciable para 1600 °C. Como el parámetro β_f^* es inversamente proporcional al tamaño aparente de cristalito, vemos que el menor tamaño de cristalito corresponde a la menor temperatura y a medida que ésta aumenta el tamaño de cristalito se hace mayor.

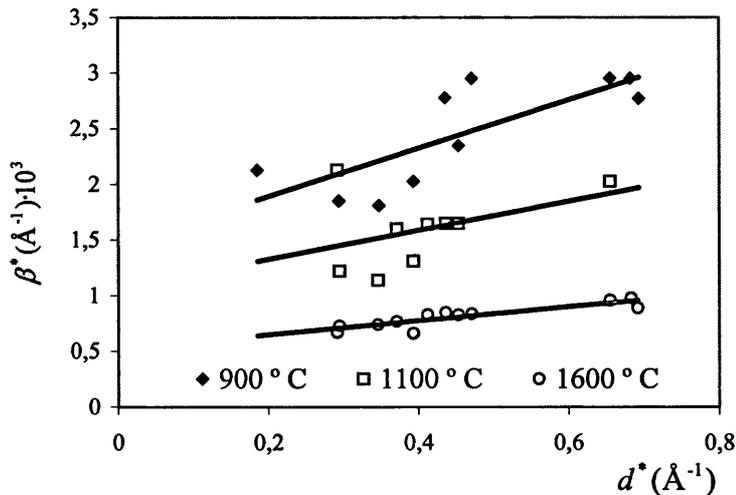


Figura 6.1: Representación gráfica de Williamson-Hall para la muestra 21t05 tratada a diferentes temperaturas durante 2 h.

En la siguiente figura (figura 6.2) se muestra uno de los diagramas de Williamson-Hall a partir de los cuales se han obtenido los valores de microtensiones recogidos en la tabla 6.I. Se observa que ciertas muestras obtenidas a elevadas temperaturas, 1400°C, presentan un aumento de la pendiente a medida que aumenta el contenido en titanio. Además esta figura nos permite realizar una primera estimación de qué composición es la que presenta una mayor tensión. Se observa que las menores tensiones corresponden a los menores contenidos de titanio, $x = 0.02$ y 0.05 , que son incluso menores que en la mullita no dopada. Por otro lado las tensiones aumentan al aumentar el valor de x , siendo la muestra 32t15 la que tiene una mayor tensión.

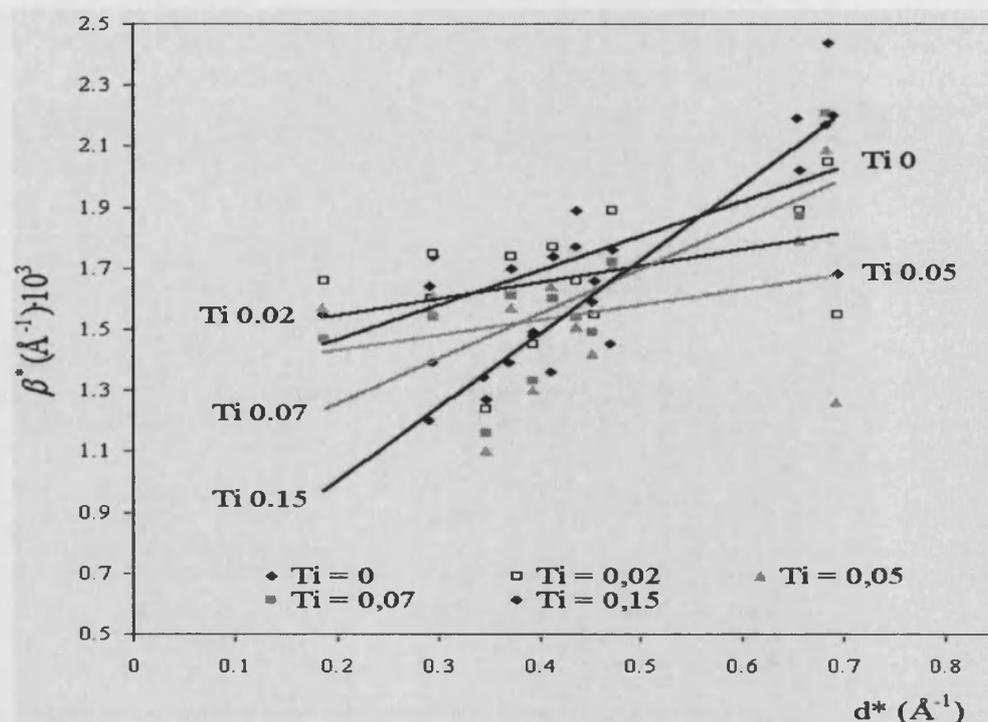


Figura 6.2: Diagrama de Williamson-Hall para las mullitas 3:2 con diferentes contenidos de titanio y para una temperatura de 1400 °C/2h.

Aplicación del método de Warren-Averbach

La aplicación del método de Warren-Averbach nos proporciona los valores de tamaño de cristalito promedio y de parámetro de microtensión RMS al analizar simultáneamente varias reflexiones de un mismo orden.

Los resultados obtenidos abarcan un rango de temperaturas desde 900 a 1500°C, sin embargo no se han podido determinar los parámetros microestructurales para las mullitas a 1600 °C debido a que el procedimiento analítico aplicado por este método no permite trabajar con muestras muy cristalinas ya que los correspondientes difractogramas presentan picos de difracción muy estrechos lo que da lugar a tamaños promedio de cristalito muy grandes.

Tabla 6.II: Parámetros microestructurales de las mullitas 2:1 y 3:2 dopadas con titanio obtenidos mediante el método de Warren-Averbach: tamaño de cristalito promedio (ϵ_F), microtensión (RMS para $L = 50 \text{ \AA}$) [- indica que estas muestras no pudieron ser tratadas mediante el método aplicado].

T ^a (° C)	Serie 2:1	Dirección [110]		Dirección [001]		Serie 3:2	Dirección [110]		Dirección [001]	
		ϵ_F (Å)	RMS · 10 ⁴	ϵ_F (Å)	RMS · 10 ⁴		ϵ_F (Å)	RMS · 10 ⁴	ϵ_F (Å)	RMS · 10 ⁴
900	21	316	0	789	26	32	271	0	349	27.3
	21t02	338	18	502	28	32t02	253	26	513	16
	21t05	430	35	498	15	32t05	245	22	159	0
	21t07	378	14	537	21	32t07	247	33	316	1.7
1100	21	426	0	627	12.3	32	240	0	324	9.8
	21t02	316	0	609	0	32t02	259	0	431	8.3
	21t05	448	0	742	1	32t05	311	-	602	7.3
	21t07	465	6.2	678	8.3	32t07	335	0	593	8.9
	21t15	557	0	814	9	32t15	359	0	512	8.6
1200	21	391	0	640	12.2	32	312	0	469	8.8
	21t02	343	0	672	6	32t02	230	-	408	0
	21t05	374	0	676	5	32t05	328	0	690	8
	21t07	325	0	560	8	32t07	313	0	594	8
	21t15	506	0	1027	12	32t15	389	0	669	14
1400	21	295	0	650	9.1	32	430	0	749	10.9
	21t02	401	0	756	6	32t02	396	0	799	14
	21t05	477	0	599	-	32t05	414	0	809	8.1
	21t07	558	1.4	962	12	32t07	448	0	1020	13
	21t10	312	0	504	0	32t10	-	-	509	3.3
	21t15	762	15	715	15	32t15	486	0	487	0
1500	21	560	0	895	2.6	32	520	5.8	701	6.1
	21t02	297	0	550	-	32t02	295	0	585	-
	21t05	296	0	497	-	32t05	309	0	522	0
	21t07	305	0	525	-	32t07	302	0	508	0
	21t10	547	3.3	901	7.3	32t10	299	4.6	505	1.8
	21t15	313	7	512	11.3	32t15	276	0	520	5.1

Los resultados del método de Warren-Averbach confirman la evolución de los parámetros obtenida anteriormente con el método de Langford. Las microtensiones para las mullitas dopadas tratadas a 900 °C presentan valores significativos pero a mayores temperaturas las microtensiones son menores e incluso en algunos casos tienen un valor nulo. Respecto al tamaño promedio de cristalito, a 900 °C las mullitas 2:1 presentan mayores tamaños pero las dos series de mullitas aumentan el tamaño de cristalito al aumentar la temperatura. Adicionalmente se observa un crecimiento anisotrópico de los cristales, más evidente en la mullita 3:2, ya que se obtienen mayores valores de tamaño promedio de cristalito en la dirección [001].

Para el análisis de estos resultados vamos a diferenciar entre tratamientos térmicos de bajas temperaturas, de 900 a 1200°C, y tratamientos térmicos de altas temperaturas, de 1400 hasta 1600°C.

Se observa que, para bajas temperaturas, las muestras de las dos series de mullitas presentan parámetros microestructurales que aumentan al aumentar el contenido nominal de titanio. Pero la muestra con menor contenido de titanio ($x = 0.02$) suele presentar una disminución del tamaño de cristalito y de las microtensiones si la comparamos con la mullita no dopada. Este comportamiento puede estar asociado con la baja viscosidad producida en el medio por la presencia de TiO_2 , lo que favorece un crecimiento ordenado. Tras esta reducción inicial de los parámetros microestructurales, cuando el contenido en titanio aumenta, las microtensiones y los tamaños de cristalito crecen progresivamente, debido, probablemente, a que el exceso de titanio presente en el medio reactivo contribuye al crecimiento cristalino. Esta incorporación de titanio en la estructura de la mullita está acompañada de un aumento del volumen de celda, como se pudo ver en las figuras 5.20 y

5.24 del capítulo anterior. Adicionalmente si estudiamos las curvas de distribución de los tamaños de cristalito que nos permite obtener el método de Warren-Averbach, podemos observar que existen diferencias entre la serie 2:1 y la 3:2.

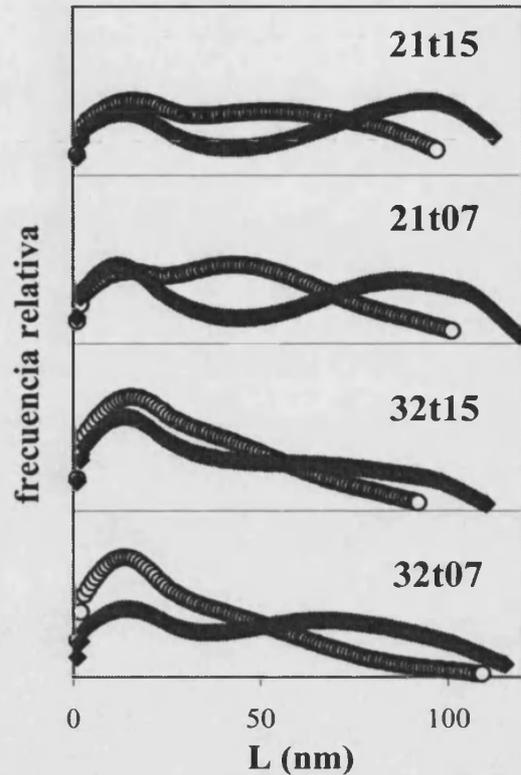


Figura 6.3: Distribución de tamaños de cristalito para mullitas 2:1 y 3:2 con distintos contenidos de titanio y tratadas térmicamente a 1100 °C (O representa la distribución en la dirección [110] y ♦ en la dirección [001]).

Se observa en la figura que, para las dos series de mullitas, los procesos de nucleación y crecimiento (controlados por la temperatura) dan lugar a dos fracciones de cristalitos: una primera fracción correspondiente a mullita secundaria (rica en sílice) y que es más abundante en las mullitas 3:2 y una segunda fracción correspondiente a mullita primaria (más rica en alúmina) y más abundante en las mullitas 2:1.

En el caso de los tratamientos térmicos a elevadas temperaturas, los resultados obtenidos para los tamaños de cristalito varían en un amplio rango de valores y al comparar el valor de las microtensiones de las muestras con grandes cantidades de titanio tratadas a bajas temperaturas y las mismas muestras tratadas a altas temperaturas, se observa que son mayores para estas últimas.

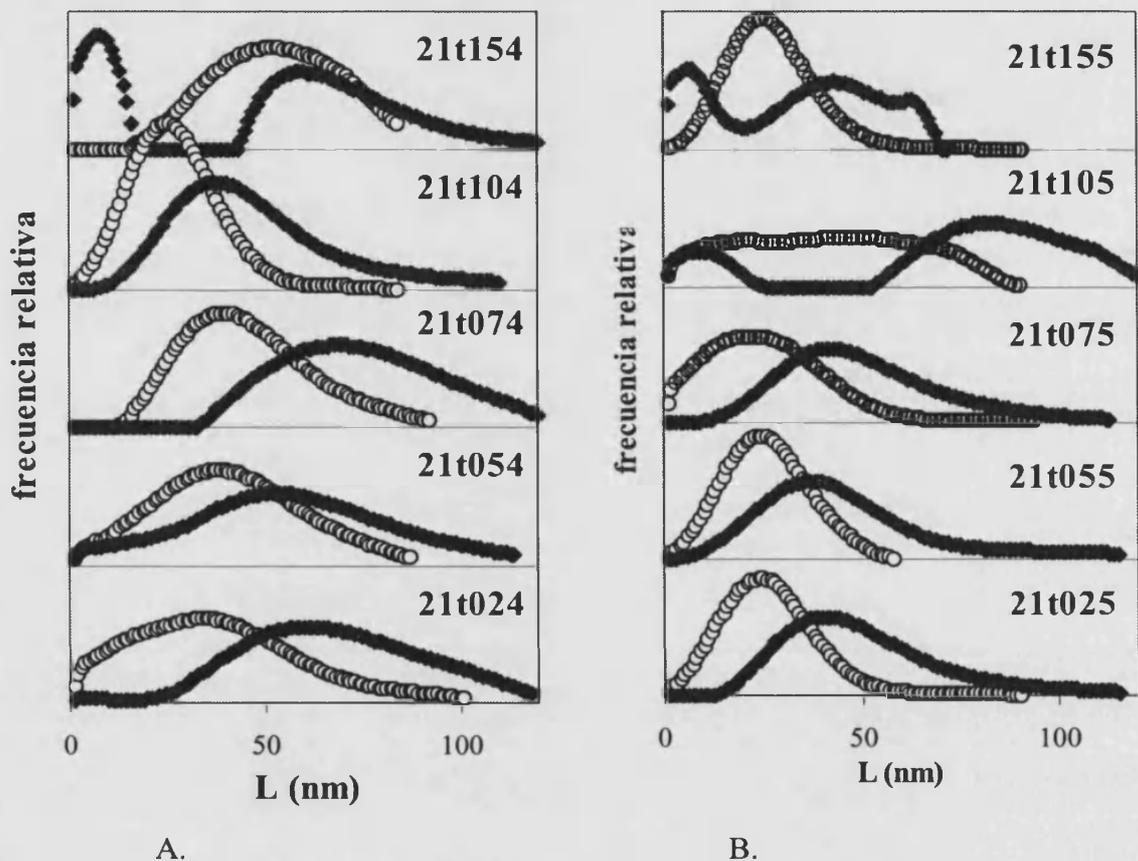


Figura 6.4: Distribución de tamaños de cristalito para la serie 2:1 con distintos contenidos de titanio. Figura A. Tratadas térmicamente a 1400°C. Figura B. Tratadas térmicamente a 1500°C. (O representa la distribución en la dirección [110] y ♦ en la dirección [001]).

Aunque no se presentan las correspondientes gráficas, el comportamiento de las muestras de la serie 3:2 es similar al que se describe a continuación.

En la figura 6.4 se observa que la evolución de las curvas es más evidente para la dirección [001], en la cual la segunda fracción se desplaza progresivamente hacia tamaños de cristalito mayores. Respecto a la primera fracción de cristalitos se observa una discontinuidad. Esta discontinuidad consiste en un rango de frecuencia cero situado justo antes de la segunda fracción (en las muestras 21t074 y 21t025) o situado entre los máximos de la primera y segunda fracción de cristalitos (caso de las muestras 21t154 y 21t105).

Para intentar clarificar esta discontinuidad, resultado no citado previamente en trabajos anteriores, se ha representado la variación de las microtensiones e_{WH} (valores de la tabla 6.I) frente al contenido nominal de TiO₂ para las muestras tratadas a elevadas temperaturas (figura 6.5).

La principal característica de esta figura es que la evolución de la microtensión con el contenido de titanio no es una representación lineal sino que presenta una serie de máximos y mínimos. Si localizamos en la figura 6.5 las muestras que presentaban una discontinuidad en las curvas de distribución (figura 6.4), concretamente las muestras 21t074, 21t154 y 21t105, veremos que son las que presentan los máximos valores de microtensión. Esto puede indicar que durante el transcurso del tratamiento térmico se produce la disolución de los cristalitos con elevada tensión y pequeño tamaño, correspondientes a la primera fracción, por eso en la muestra 21t074 solo se observa la presencia de cristalitos de la segunda fracción. Y seguidamente se produce la generación de nuevos cristalitos de la primera fracción pero que tienen una menor distorsión, y por eso en la

muestra 21t154 se observa una curva estrecha para pequeños valores de L. Este proceso se repite de nuevo cuando la temperatura del tratamiento es de 1500°C.

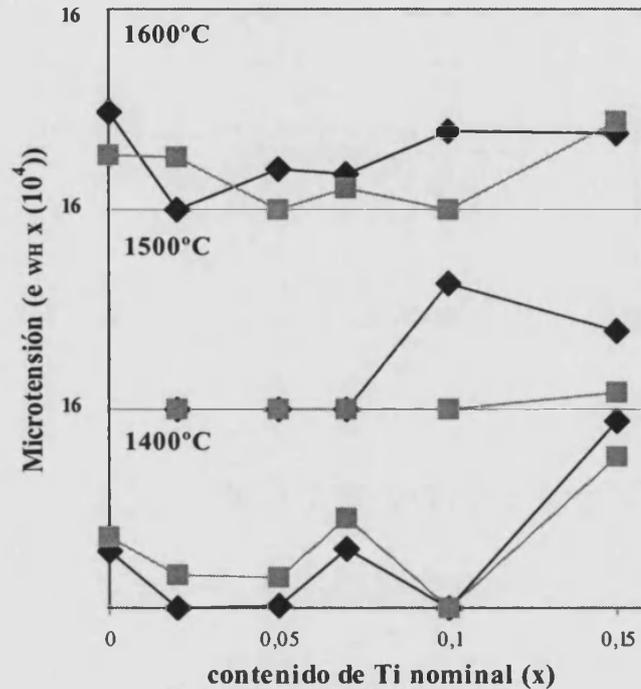


Figura 6.5: Representación del parámetro e_{WH} frente al contenido nominal de Ti para la serie de mullitas 2:1 (◆) y 3:2 (■) tratadas a elevadas temperaturas.

Estos resultados nos permiten establecer que, en las muestras dopadas con TiO_2 , se produce una repetición de una secuencia de sucesivos pasos durante el tratamiento térmico que podrían esquematizarse como: 1- nucleación de cristalitos dopados, 2- crecimiento de dichos cristalitos e incremento de las microtensiones, 3- disolución de aquellos cristalitos que, afectados por elevadas microtensiones, presentan menores tamaños, 4- generación de una nueva fracción de cristalitos dopados.

6.3.2. Caracterización microestructural de las muestras dopadas con TiO_2 mediante técnicas de microscopía electrónica

La aplicación de las técnicas de microscopía nos permitirán confirmar los resultados obtenidos mediante la aplicación de los métodos de análisis de perfil en las mullitas dopadas con titanio.

Según el método de Warren-Averbach en todas las muestras dopadas, incluso a temperaturas bajas y pequeños contenidos de titanio, los cristalitas presentan una anisotropía en la dirección [001]. Cuando la temperatura alcanza $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se observa que los cristalitas con forma de paralelepípedo forman una disposición ordenada en capas que se encuentran separadas por capas de fase vítrea.

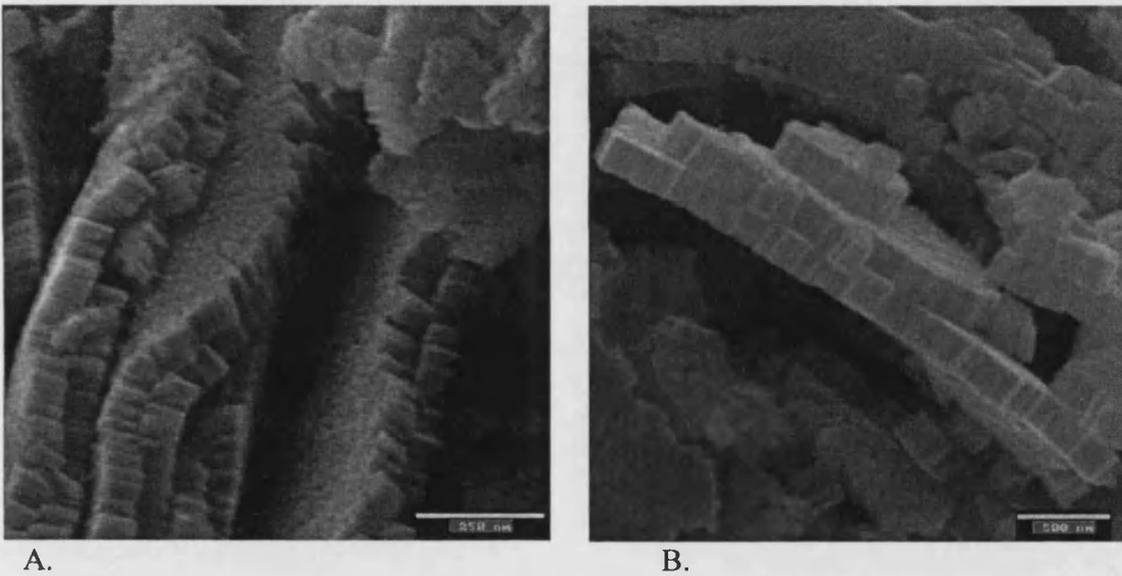
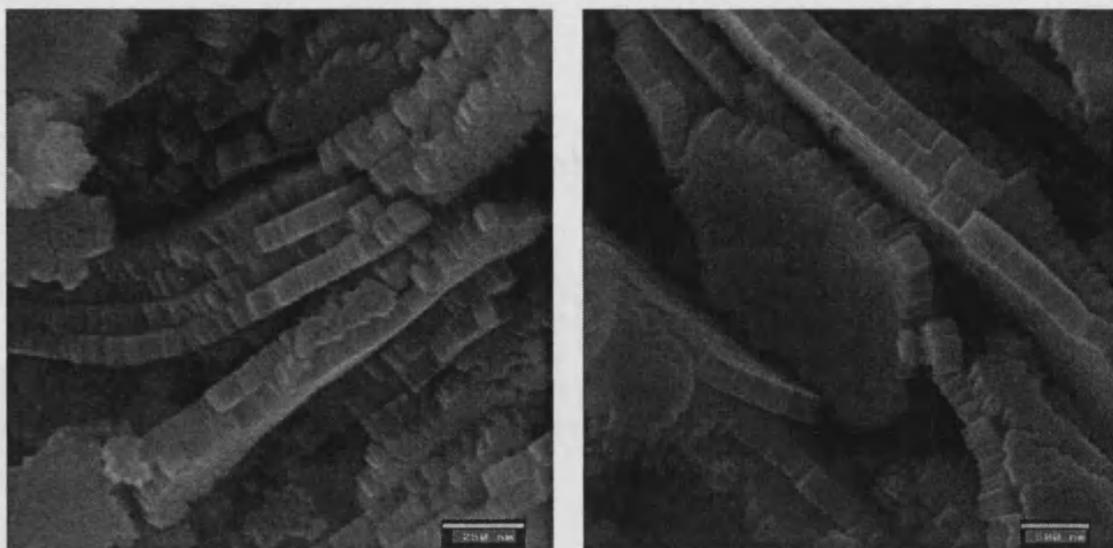


Figura 6.6: Imágenes de SEM de muestras dopadas con titanio tratadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$: A. muestra 21t07 (barra = 250 nm). B. muestra 21t15 (barra = 500 nm).



A.

B.

Figura 6.7: Imágenes de SEM de muestras dopadas con titanio tratadas a 1100 °C/2h: A. muestra 32t07 (barra = 250 nm). B. muestra 32t15 (barra = 500 nm).

En estas imágenes se observa que los nanocristales de mullita se disponen en capas, efecto observado también en las mullitas de composición 2:1 y 3:2 (capítulo 4). Sin embargo el tamaño de los cristalitos es mayor en las muestras que contienen titanio. En las muestras 21t07 y 32t07 se estima visualmente que los cristalitos son aproximadamente de 70 nm x 30 nm y al aumentar el contenido en titanio, para $x = 0.15$, los cristalitos se hacen ligeramente más grandes. Estos resultados confirman los parámetros microestructurales estimados mediante los métodos de análisis de perfil.

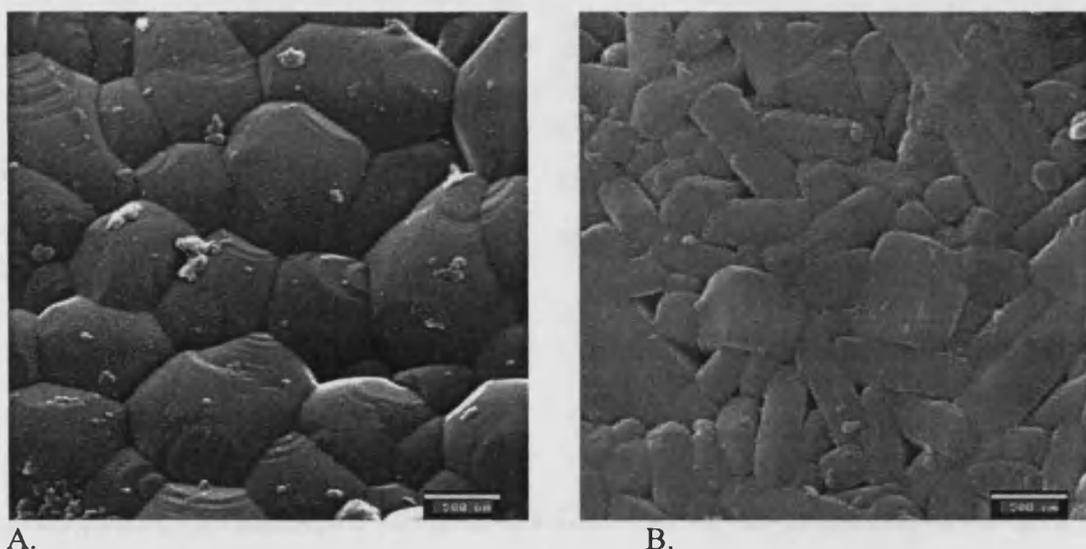
Vemos que la morfología y tamaño de los cristalitos de mullita para las dos series son similares, lo que puede sugerir que la cinética del proceso de mullitización está controlada por la etapa de nucleación, siendo el crecimiento de los cristalitos una etapa rápida.

Cuando las temperaturas del tratamiento térmico son elevadas, 1400 y 1600 °C, ya no se observan los cristalitos a través del microscopio. En

estos casos la microestructura que se puede observar corresponde a granos de mullita que probablemente se han generado mediante un proceso de coalescencia de los nanocristales.

Es interesante estudiar los factores que pueden favorecer un crecimiento anisotrópico de los granos de mullita. En primer lugar se tratará la relación que existe entre dicho crecimiento anisotrópico con el contenido en titanio de las muestras, y posteriormente se estudiará si también está relacionado con la temperatura final del tratamiento térmico.

Para estudiar el efecto del contenido de titanio en el crecimiento de los granos de mullita se examinó la microestructura de las muestras calcinadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Se han tratado las muestras con $x = 0.07$ (figura 6.8), valor para el que se estableció que se encontraba aproximadamente el límite de solubilidad de TiO_2 en la estructura de la mullita, y las muestras con un exceso de dopante, $x = 0.15$ (figura 6.9).



A.

B.

Figura 6.8: Imágenes de SEM de muestras dopadas con titanio tratadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$: A. muestra 21t07 (barra = 500 nm). B. muestra 32t07 (barra = 500 nm).

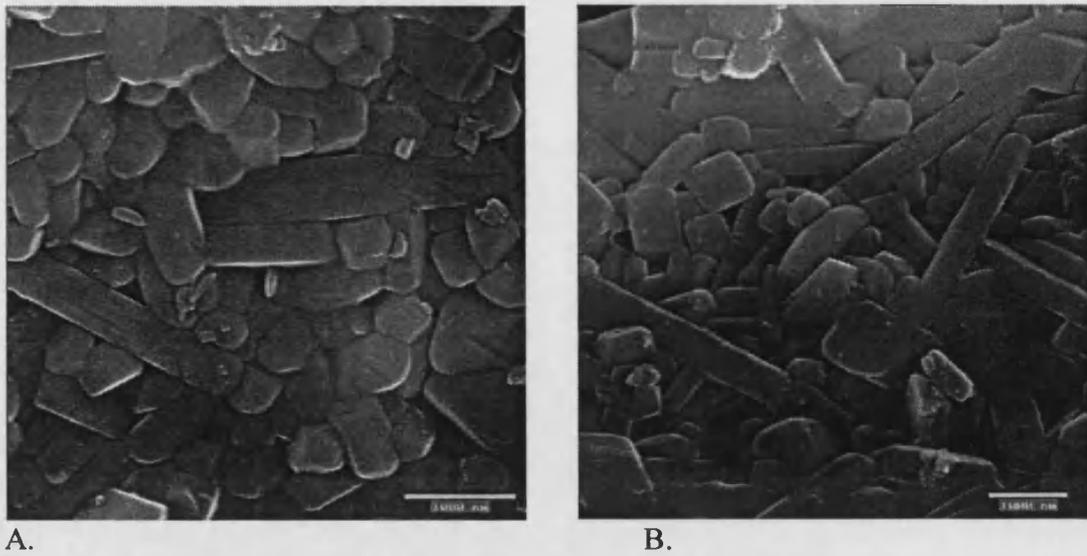


Figura 6.9: Imágenes de SEM de muestras dopadas con titanio tratadas a 1600 °C/2h: A. muestra 21t15 (barra = 1000 nm). B. muestra 32t15 (barra = 1000 nm).

La microestructura desarrollada en las mullitas 2:1 y 3:2 sin dopar a esta temperatura se caracterizaba por presentar granos equiaxiales con un tamaño entre 500 y 700 nm. En la figura 6.8 se observa que la microestructura desarrollada para las mullitas dopadas con un contenido en titanio próximo al límite de solubilidad es dependiente de la composición de la muestra. En la mullita 2:1 se siguen observando granos equiaxiales similares a los de las mullitas no dopadas, aunque la presencia de titanio ha favorecido que esos granos crezcan más alcanzando un tamaño entre 700 nm y 1 μm . En cambio la mullita 3:2 dopada presenta granos de forma prismática de tamaño entre 500 y 700 nm, con un valor de AR próximo a 3.

Cuando se adiciona dopante en exceso, $x = 0.15$, la mullita de composición nominal 3:2 desarrolla una microestructura con granos de mullita muy largos con un AR mayor a 10 (figura 6.9b). En la mullita 2:1 también se generan granos de mullita largos aunque se observa que continúan habiendo granos con forma equiaxial (figura 6.9a). Esta diferencia

de morfología entre los dos tipos de mullita puede deberse al mayor contenido en alúmina en la mullita 2:1.

Los resultados obtenidos para las mullitas 2:1 y 3:2 dopadas indican que cuando la cantidad de TiO_2 no sobrepasa el límite de solubilidad, los granos no presentan una anisotropía demasiado importante. En cambio cuando existe un exceso en la cantidad de titanio nominal está favorecido el crecimiento anisotrópico de los granos, efecto que es más evidente en la mullita 3:2.

Hong and Messing [76, 77] estudiaron el crecimiento anisotrópico de los granos de mullita en muestras de composición 3:2 dopadas con titanio y obtenidas a partir de geles difásicos. Observaron que la microestructura de las muestras que contenían titanio consistía en granos de dos morfologías claramente diferenciadas: granos equiaxiales y granos elongados de forma tabular. Pudieron concluir que la temperatura a la que comienza el crecimiento de grano anisotrópico disminuye al aumentar el contenido de titanio y establecieron que la menor temperatura a la que se producía este crecimiento era aproximadamente $1500\text{ }^\circ\text{C}$ para la mullita con un 5 % en peso de titanio. Adicionalmente observaron que el difractograma de RX para dicha muestra tratada a $1650\text{ }^\circ\text{C}$ indicaba la presencia de rutilo lo que indicaba que el límite de solubilidad se había alcanzado en el sistema y quedaba parte de TiO_2 sin reaccionar, el cual generaba regiones de menor viscosidad que permitían el crecimiento anisotrópico de los granos.

Nuestros resultados indican que en los geles monofásicos debe ocurrir un efecto similar. Sólo se produce un crecimiento anisotrópico de los granos cuando la cantidad de titanio en el gel sobrepasa el límite de solubilidad y permite que exista una cantidad de TiO_2 que no ha reaccionado

con la mullita y ha quedado en el medio. Ese titanio libre en el medio favorece que existan zonas en las que disminuye la viscosidad de la fase vítrea rica en sílice y por tanto, se produce un efecto anisotrópico en los granos de mullita.

A continuación vamos a ver que también existe una dependencia entre la anisotropía de los granos de mullita y la temperatura final del tratamiento del gel. En la figura 6.10 se presenta la microestructura de las muestras 32t07 y 32t15 tratadas térmicamente a 1400 °C/2h. Se observa que para los dos contenidos de titanio estudiados no hay crecimiento anisotrópico sino que se obtienen granos de morfología equigranular semejantes en tamaño a los que se obtuvieron para la mullita sin dopar [39].

Estos resultados están indicando que el crecimiento anisotrópico se produce cuando la temperatura es lo suficientemente elevada para generar fase líquida y, además, cuando en el medio de reacción hay cantidades de TiO_2 superiores al límite de solubilidad que permiten disminuir la viscosidad de esa fase líquida rica en sílice.

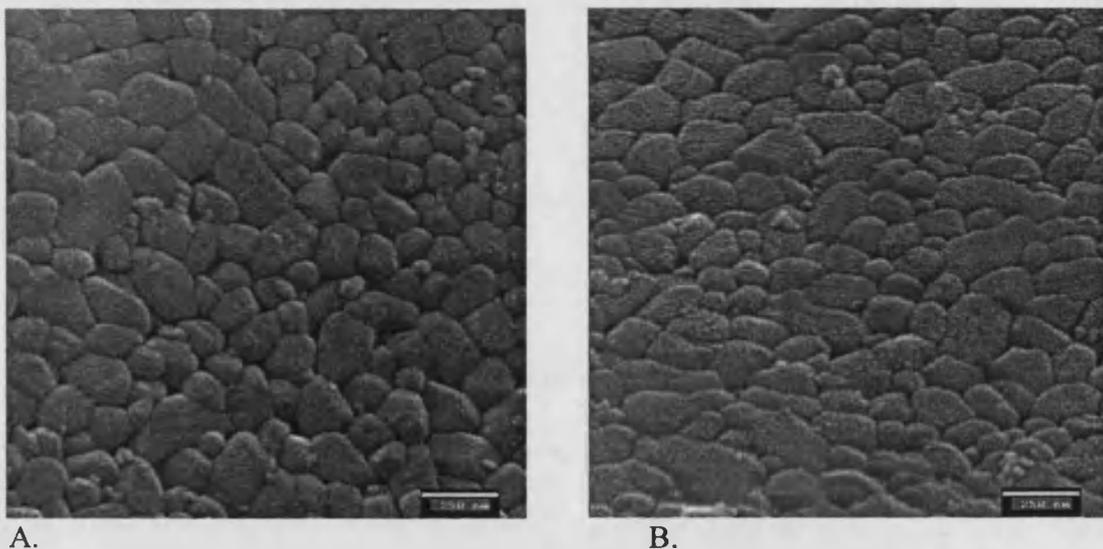


Figura 6.10: Imágenes de SEM de muestras dopadas con titanio tratadas a 1400 °C/2h: A. muestra 32t07 (barra = 250 nm). B. muestra 32t15 (barra = 250 nm).

6.4 CONCLUSIONES

Se ha realizado la caracterización microestructural de las mullitas de composición nominal 2:1 y 3:2 con contenidos crecientes de titanio. En primer lugar se ha estimado el tamaño de cristalito y las microtensiones de las muestras tratadas a temperatura desde 900 °C a 1600 °C mediante los métodos de Langford, de Williamson-Hall y Warren-Averbach.

La incorporación de Ti⁴⁺ en la red de mullita produce un aumento progresivo del volumen de celda y, simultáneamente, aumenta la distorsión de dicha red. Considerando que el mecanismo más probable de formación de disolución sólida consiste en la sustitución de Al³⁺ por Ti⁴⁺ en los octaedros AlO₆ con la correspondiente sustitución de Si⁴⁺ por Al³⁺ para mantener la electroneutralidad de la red, se puede decir que la serie de mullitas 2:1 presentan mayor tendencia a la incorporación de Ti.

El titanio que no llega a incorporarse en la red y que, por tanto, queda en el medio de reacción favorece el crecimiento cristalino, produciéndose un mayor crecimiento en la dirección [001]. Las curvas de distribución de tamaños corroboran que para las dos series de mullitas se produce un crecimiento anisotrópico en la dirección [001] e indican que el titanio favorece que los cristalitos sean de mayor tamaño que en las mullitas no dopadas debido a que el titanio disminuye la viscosidad del medio. Esta anisotropía en la dirección [001] se observa en todas las muestras, incluso a bajas temperaturas y pequeños contenidos de titanio. La anisotropía se hace más evidente al aumentar la temperatura y es más acusada en la serie de mullitas 3:2.

Con las técnicas microscópicas se comprueban los parámetros microestructurales obtenidos mediante los métodos de análisis de perfil.

A 1100 °C, tanto en la serie 2:1 como 3:2, los cristalitos tienen forma de paralelepípedo y están dispuestos de forma ordenada en capas separadas por fase vítrea. Esta disposición es similar a la que se observaba en las mullitas no dopadas aunque la presencia de titanio hace que ahora los cristalitos sean más grandes.

Cuando la temperatura es elevada, 1400 y 1600 °C, ya no se observa la morfología de los cristalitos sino de los granos de mullita que deben formarse por un proceso de coalescencia de los nanocristales.

Los granos de mullita presentan un crecimiento anisotrópico cuando la temperatura es suficientemente elevada para que se genere fase líquida y cuando en el medio de reacción hay TiO_2 en exceso, en cantidades superiores al límite de solubilidad, ya que parte del óxido de titanio queda libre en el medio y favorece la disminución de la viscosidad de la fase líquida rica en sílice. Por tanto el mayor crecimiento anisotrópico se observa para temperaturas de 1600 °C y contenidos en titanio de $x = 0.15$. Además la anisotropía es más acusada en las muestras de la serie de mullitas 3:2 posiblemente porque su composición es más rica en sílice.

CAPÍTULO 7
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
MULLITAS DOPADAS CON NiO

Continuando con el estudio de la formación de fases de disoluciones sólidas entre la mullita y cationes de metales de transición se escribe el presente capítulo en el que se tratan las disoluciones sólidas de mullitas 2:1 y 3:2 dopadas con NiO obtenidas mediante técnicas sol-gel.

7.1 INTRODUCCIÓN

Como se comentó en el quinto capítulo, la incorporación de cationes de metales de transición en la estructura de la mullita depende de su radio iónico y su estado de oxidación [71]. En concreto, la posición estructural, octaédrica o tetraédrica, que el catión ocupará en la estructura de la mullita depende de su configuración electrónica y de su tamaño, mientras que la cantidad de catión incorporada depende de su estado de oxidación. Por esta razón la mayor solubilidad la presentan los metales M^{3+} ya que tan sólo debe producirse la salida de un Al^{3+} de la red. Sin embargo la incorporación de M^{4+} , como el Ti^{4+} , aunque presenta un radio iónico similar al Al^{3+} , está menos favorecida porque supone la sustitución simultánea de Si^{4+} por Al^{3+} en posición tetraédrica. También está poco favorecida la incorporación de M^{2+} , como Ni^{2+} , ya que debe producirse una sustitución simultánea de Al^{3+} por Si^{4+} en posiciones tetraédricas.

La información bibliográfica disponible sobre la entrada de cationes M^{2+} en la estructura de la mullita es muy reducida debido al diferente estado de oxidación respecto del Al^{3+} y Si^{4+} . Pero la estructura de la mullita, dados los entornos de coordinación que presenta, permite prever que puede producirse la incorporación de cierta cantidad de estos cationes. Existen estudios sobre Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Cu^{2+} que presentan una solubilidad máxima entorno al 1% en peso de MO y que preferentemente ocupan posiciones octaédricas [71, 74].

Ferreira Da Silva [92] estudió la mullita dopada con MnO obtenida mediante el método sol-gel. Las características de la mullita formada dependen del estado de oxidación del catión presente en la mezcla de reacción. Para temperaturas mayores a 60°C, el gel contiene Mn(II)

coordinado octaédricamente, hecho confirmado mediante las técnicas de reflectancia difusa y EPR. Observó que la incorporación de Mn^{2+} en la estructura de la mullita no provoca la aparición de tensiones debido a que, en complejos de campo débil, este catión presenta una configuración d^5 estable con una distribución de carga esférica. Sin embargo la entrada de Mn (III) si que induce la aparición de estas tensiones. La existencia de tensiones afecta a la temperatura de formación de la mullita ortorrómbica y a la microestructura de las muestras.

Parmentier and Vilminot [93] estudiaron la mullitización en presencia de ciertos metales divalentes como Mn, Co, Ni, Cu y Zn. Pudieron concluir que se producían dos tipos de evolución del sistema, uno en el caso de Ni y Zn y otro para Co, Cu y Mn. Las muestras no dopadas (utilizadas como referencia) presentaban dos picos exotérmicos de ATD. Cuando se introduce Ni o Zn en el sistema el primer exotérmico se asocia a la cristalización de fase espinela, MA_2O_4 . Respecto al segundo exotérmico, en el caso del Zn, su temperatura es prácticamente la misma que para la mullita no dopada, pero en el caso del Ni, la temperatura aumenta ligeramente. Este hecho lo explican considerando que para que se dé la mullitización es necesaria la presencia de alúmina y la formación previa de $NiAl_2O_4$ limita la cantidad de alúmina disponible en el medio de reacción. Sin embargo al aumentar la temperatura la espinela evoluciona generando alúmina y el resultado es que se observa un retraso en la temperatura de mullitización. En el caso de Co, Cu y Mn, se produce la cristalización directa de mullita ortorrómbica en el primer exotérmico y simultáneamente se forma fase espinela de composición MA_2O_4 ($M = Co, Cu$) o M_2AlO_4 (Mn). Este resultado es inusual ya que en el primer exotérmico suele formarse mullita

tetragonal, sin embargo con estos dopantes se ha obtenido la mullita ortorrómbica a temperaturas menores a 600-700°C.

En el caso de níquel, en la bibliografía existe poca información sobre su incorporación en la estructura de mullita, a pesar de que presenta una preferencia importante por la coordinación octaédrica debido a su configuración electrónica y a que su radio iónico es similar al de ciertos M^{3+} , como Al^{3+} , Fe^{3+} o Ti^{3+} . Y adicionalmente ninguno de dichos estudios se refiere a mullitas obtenidas a partir de geles monofásicos.

Mazza et al. [94], mediante técnicas sol-gel, observaron que el Ni^{2+} no se incorpora a la estructura de la mullita debido a que presenta un radio iónico grande y un estado de oxidación bajo, pero sin embargo, reacciona a bajas temperaturas (entre 500 y 1000°C) con la espinela $\gamma-Al_2O_3$ formando el correspondiente aluminato metálico, $NiAl_2O_4$, y observaron que la cantidad que se forma de dicha especie aumenta al aumentar la temperatura.

Kong et al. [95], prepararon mullitas dopadas mediante reacción en estado sólido y observaron que la utilización de Ni^{2+} no disminuye la temperatura de formación de la mullita, es decir, no influye en el proceso de mullitización. Estos autores también detectan la presencia de $NiAl_2O_4$ mediante DRX. Adicionalmente observan mediante SEM que el Ni^{2+} no favorece el crecimiento anisotrópico de los granos de mullita, posiblemente porque el níquel no favorece la generación de fase líquida en el medio de reacción. Únicamente consiguen una mullitización a menor temperatura y un crecimiento anisotrópico cuando emplean un molino de bolas de alta energía, es decir, cuando disminuyen el tamaño de partícula y favorecen una mezcla mucho más íntima de los reactivos.

Estos mismos autores [96] en un estudio comparativo de mullitas dopadas con un 2% en peso de distintos metales de transición y preparadas mediante reacción en estado sólido activada por la utilización de un molino de bolas de alta energía, observan que la temperatura a la que empieza a formarse la mullita aumenta según la secuencia: Fe (III)<Co (II)<Ni (II). Esta variación la asocian al efecto que tiene cada metal en las propiedades de la fase líquida rica en sílice en la cual está disuelta la alúmina; sugieren que la viscosidad de la fase líquida aumenta al pasar del hierro al níquel. Respecto a la microestructura de las muestras de mullita, en general, debido a la estructura de la celda unidad de la mullita, ésta tiende a crecer anisotrópicamente si no hay limitaciones para ello. En las reacciones en estado sólido la densificación se produce antes que la mullitización por lo que tienden a formarse granos de mullita equiaxiales. Sin embargo en este estudio la utilización de un molino de bolas de alta energía permite que la temperatura de formación de mullita disminuya y en consecuencia el crecimiento anisotrópico de la mullita tiene lugar antes que la densificación. Por tanto obtienen agujas de mullitas en los tres casos, aunque la longitud de éstas disminuye secuencialmente Co (II)>Fe (III)>Ni (II), debido probablemente a la diferente naturaleza de las muestras en función del dopante utilizado.

En esta etapa del trabajo se han sintetizado mullitas de composición nominal 2:1 y 3:2 con cantidades crecientes de NiO mediante el método sol-gel. En primer lugar se han caracterizado las muestras para estudiar el efecto del níquel en el proceso de mullitización. A continuación se han determinado los parámetros de celda y se ha estudiado la formación de la disolución sólida entre la mullita y NiO, estimándose el límite de solubilidad del sistema.

7.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.2.1. *Síntesis de los geles precursores de mullita*

Se han sintetizado geles monofásicos precursores de mullita para los sistemas $2(\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3) \cdot (\text{SiO}_2)$ y $3(\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2)$ con cantidades crecientes de níquel: $x = 0.005, 0.010, 0.015, 0.030$ y 0.050 . La nomenclatura correspondiente a dichas muestras será 21n05, 21n10, 21n15, 21n30 y 21n50 para la serie de mullita 2:1, y de forma análoga para la serie 3:2 la nomenclatura de las muestra abarcará desde 32n05 a 32n50.

Para la obtención de los geles, primero se ha disuelto $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en etanol absoluto. Sobre esta disolución se adicionó tetraetil ortosilicato (TEOS) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en etanol absoluto y se mantuvo la reacción a 60°C durante 6 días. Cada disolución así obtenida se depositó en un vaso de precipitados y se tapó con parafilm agujereado con el fin de que evolucionara lentamente a temperatura ambiente durante aproximadamente un mes, obteniéndose un gel translúcido con una ligera coloración verdosa. Este gel se secó en estufa a 60°C durante ~ 14 h y a 100°C durante ~ 12 h, obteniéndose así geles secos de color verdoso para todas las composiciones.

La composición nominal en óxidos de los geles precursores de mullita se muestra en las tablas 7.I y 7.II.

Tabla 7.I: Composición nominal en óxidos en % molar (% en peso) de las mullitas de la serie 2:1.

Gel	SiO ₂	Al ₂ O ₃	NiO
21n05	33.29 (21.72)	66.38 (77.98)	0.33 (0.30)
21n10	33.22 (21.68)	66.12 (77.71)	0.66 (0.61)
21n15	33.14 (21.65)	65.83 (77.42)	1.03 (0.93)
21n30	32.99 (21.59)	65.03 (76.60)	1.98 (1.81)
21n50	32.78 (21.50)	63.93 (75.49)	3.29 (3.01)

Tabla 7.II: Composición nominal en óxidos en % molar (% en peso) de las mullitas de la serie 3:2.

Gel	SiO ₂	Al ₂ O ₃	NiO
32n05	39.95 (30.00)	59.76 (72.72)	0.29 (0.28)
32n10	39.89 (26.89)	59.52 (72.46)	0.59 (0.56)
32n15	39.82(28.10)	59.28 (71.11)	0.90 (0.79)
32n30	39.63 (26.85)	58.58 (71.46)	1.79 (1.69)
32n50	39.40 (26.75)	57.67 (70.45)	2.96 (2.80)

7.2.2. Técnicas experimentales de caracterización

- Análisis térmico diferencial

Los registros de ATD se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer modelo Pyris Diamond TG/DTA. Las muestras se trataron térmicamente desde temperatura ambiente hasta 1100°C en atmósfera de nitrógeno con una

velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Los experimentos se realizaron en crisol de platino.

- Espectroscopia infrarroja

Los espectros de absorción infrarroja se registraron con un equipo Nicolet Avatar 320 FT-IR, en el intervalo de 1400-400 cm^{-1} . Las muestras se prepararon utilizando el método de pastillas de KBr.

- Difracción de Rayos X de polvo

Los difractogramas de rayos X de polvo se obtuvieron en un equipo Siemens modelo D-5000 con monocromador de grafito trabajando a 30 mA y 40 KV. Se utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$. Los registros de rutina se realizaron con técnica de barrido con un programa en el intervalo 15-65°(2 θ) acumulando señal durante 3 segundos cada 0.08°. Las muestras se prepararon espolvoreadas, formando una fina capa de polvo, sobre un portamuestras de vidrio con vaselina.

La determinación de los parámetros de celda se realizó a partir de 18 reflexiones de la fase mullita. Se utilizó CaF_2 como patrón interno. El programa utilizado para estos registros abarca el intervalo 10-70°(2 θ) acumulando señal durante 10 segundos cada 0.02°. A partir de los datos de RX se determinaron los parámetros de celda unidad con los programas POWCAL y LSQC.

- Resonancia magnética nuclear

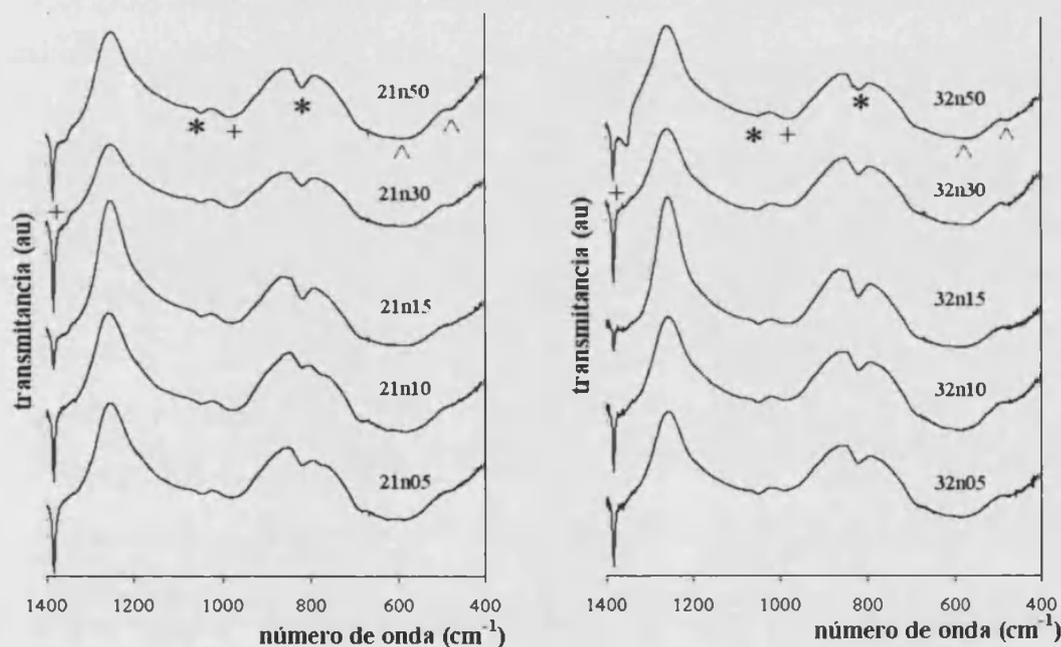
Los registros de RMN se realizaron con un espectrómetro Bruker AV 400 trabajando a una frecuencia de 104.2 MHz para ^{27}Al y 79.4 MHz para ^{29}Si . Se empleó la técnica *magic angle spinning, MAS*, haciendo girar la muestra a 6 KHz. Como referencia externa se utilizó $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y TMS

respectivamente. En el caso del ^{27}Al se utilizó un pulso de 2 μs de duración y un tiempo de adquisición de 50 ms, con un “delay” de 5 s entre pulsos, y el número de “scans” necesario para obtener espectros con una buena relación señal/ruido (entre 1000 y 4000 dependiendo de la cantidad de Al presente en la muestra). Para el ^{29}Si se utilizaron pulsos de 3 μs con 50 ms de tiempo de adquisición, con “delay” entre pulsos de 30 s, y un número de “scans” entre 500 y 1000.

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1. Estructura de los geles

Los espectros de IR de las dos series de geles 2:1 y 3:2 dopados con cantidades crecientes de NiO nos permiten conocer su naturaleza química.



A.

B.

Figura 7.1: Espectros de IR: A. geles secos de composición 2:1. B. geles secos de composición 3:2; con cantidades crecientes de Ni.

La presencia de bandas anchas y superpuestas indica que los geles presentan una estructura desordenada. Las bandas que se observan son: dos bandas características de enlaces Si-O-Al situadas aproximadamente a 1035 y 820 cm^{-1} (representadas con el símbolo *), dos bandas correspondientes al enlace Si-O situadas a 620 y 550 cm^{-1} (con el símbolo ^) y las bandas del grupo nitrato situadas aproximadamente a 1380 y 880 cm^{-1} (marcadas con +) [41, 47-49]. Si se comparan estos espectros con los obtenidos para los geles no dopados y los que contienen Ti se puede apreciar que las bandas de nitrato son más intensas en el caso de las muestras con níquel. Esto puede deberse a la utilización de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como reactivo (recordemos que en los geles dopados con Ti se utilizó como reactivo isopropóxido de titanio).

7.3.2. Evolución térmica de los geles

Análisis mediante Análisis Térmico Diferencial

Se han registrado las curvas de ATD de las dos series de mullita dopada con níquel de 30 a 1100°C con el fin de conocer la temperatura a la que tiene lugar la cristalización de las fases que se generan en el gel precursor. Únicamente se observa la aparición de un pico exotérmico por lo que en las siguientes figuras solo se muestra el rango de temperatura de interés, desde 900 a 1100°C.

En ninguna de las dos series se observa una tendencia clara que indique que la utilización de cantidades crecientes de níquel como dopante favorezca la formación de mullita a menores temperaturas que aquella a la que se formaba la mullita no dopada (valor que se determinó alrededor de 980°C). Esto parece indicar que el Ni, a diferencia del Ti, no tiene un papel determinante respecto a la temperatura en que comienza el proceso de mullitización de los geles monofásicos.

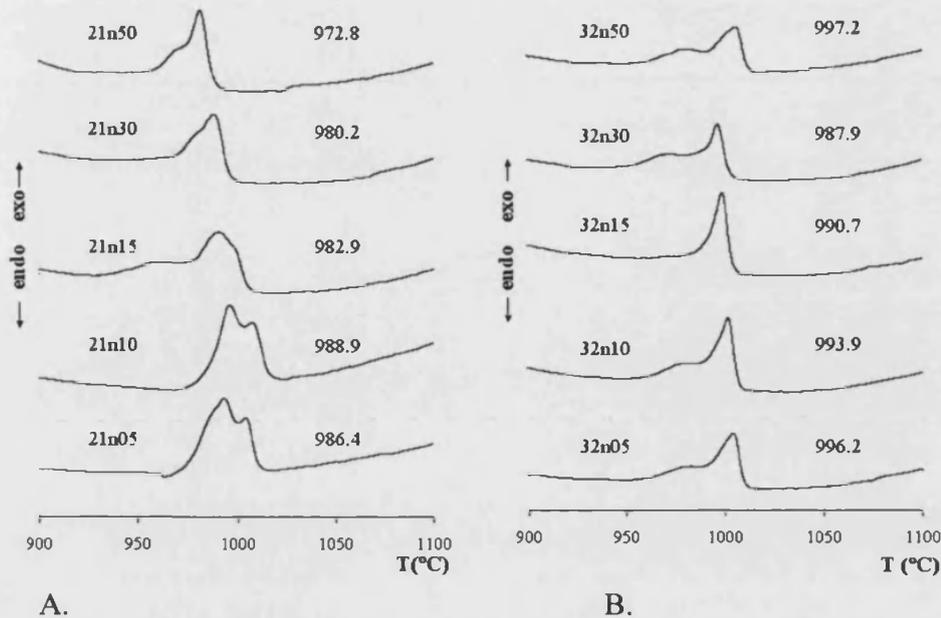


Figura 7.2: Curvas de ATD: A. serie 2:1. B. serie 3:2; dopados con cantidades crecientes de níquel registrados a 10°C/minuto. Se incluye la temperatura a la que se registran los máximos de los picos exotérmicos.

Se puede observar que todos los picos registrados están constituidos a su vez por dos componentes (aunque esta observación no es igual de evidente en todos los registros). Para conocer si estos dos picos son producidos por la cristalización de dos fases o de una única fase, se registran los difractogramas de RX de cada muestra de ATD a un valor de temperatura anterior a la aparición del pico exotérmico.

En los difractogramas, figuras 7.3 y 7.4, se observa que únicamente cristaliza fase mullita, por lo que la obtención de dos picos exotérmicos de ATD puede estar indicando cierta separación de fases en el gel [33], que podría sugerir la formación de dos tipos de mullita, una rica en sílice y otra rica en alúmina.

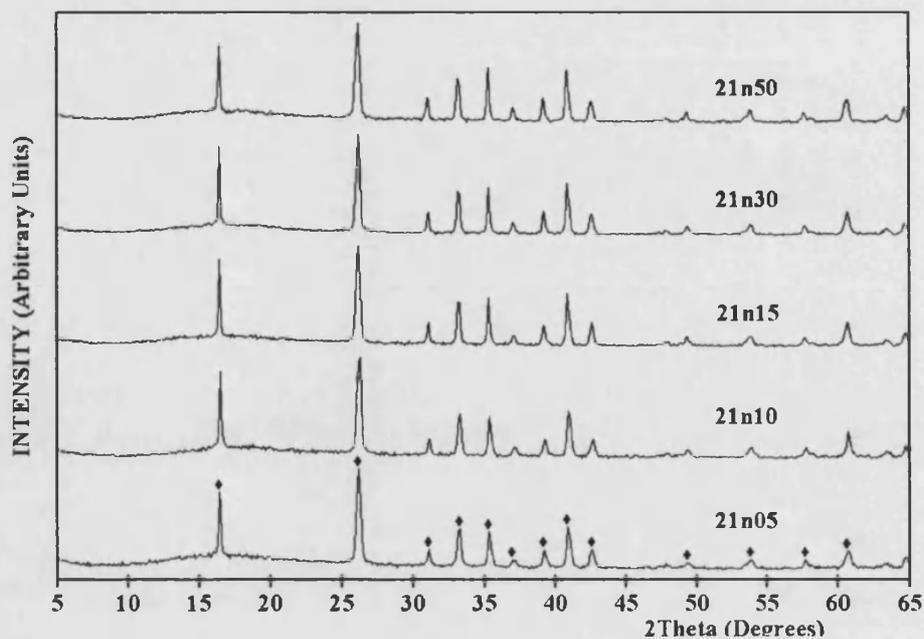


Figura 7.3: DRX de la serie de muestras 2:1 dopadas con níquel obtenidos a partir de las muestras de ATD (♦ es mullita).

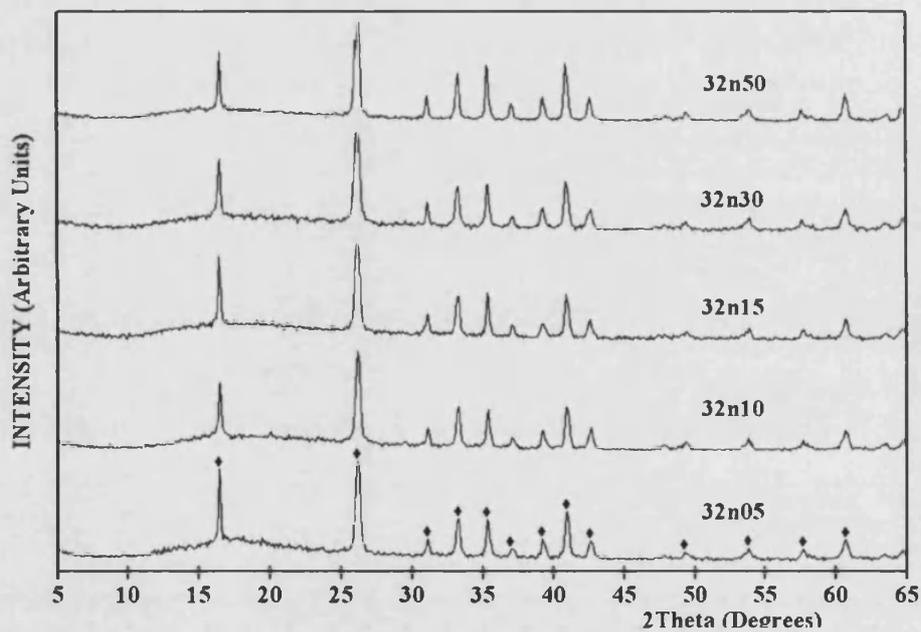


Figura 7.4: DRX de la serie de muestras 3:2 dopadas con níquel obtenidos a partir de las muestras de ATD (♦ es mullita).

Análisis mediante Difracción de RX

Para conocer si el níquel presenta un efecto significativo en el proceso de mullitización de los geles monofásicos 2:1 y 3:2 se ha estudiado, mediante difracción de RX, la evolución de las fases cristalinas en función de la temperatura. Se ha aplicado un tratamiento térmico similar al utilizado con las muestras anteriores, con una velocidad de calentamiento de 30°C/minuto hasta alcanzar una temperatura final, de 700°C a 1600°C, que se ha mantenido durante 2 horas.

A temperaturas bajas, 700°C, la mullita todavía no ha comenzado a formarse a partir de los geles precursores. Únicamente se observan picos de difracción característicos de mullita en la muestra 21n05 pero son poco intensos y aparecen junto a una gran cantidad de fase amorfa. Esta temperatura no es lo suficientemente elevada para que comience el proceso de mullitización.

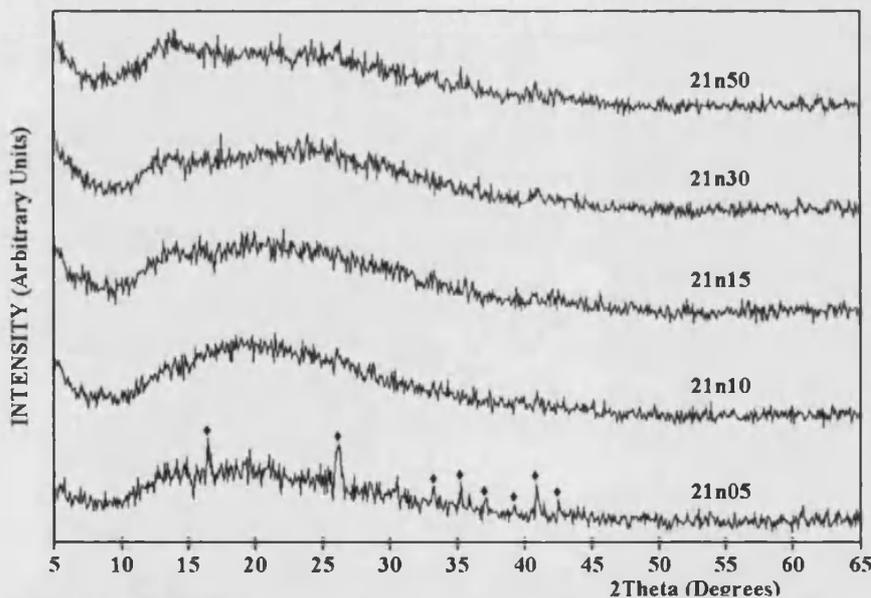


Figura 7.5: Difractograma de RX de las muestras de la serie 2:1 dopadas con níquel y tratadas térmicamente a 700°C/2h (30°C/minuto) (♦ es mullita).

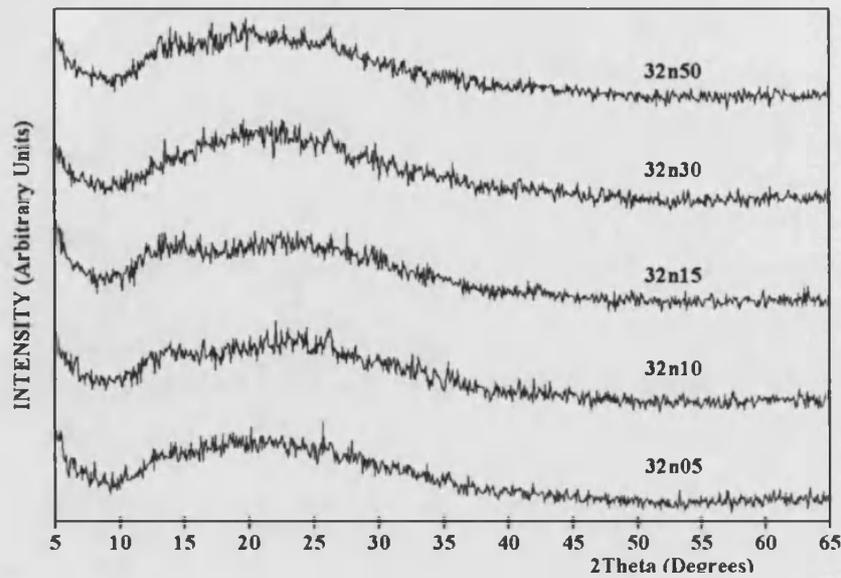


Figura 7.6: Difractograma de RX de las muestras de la serie 3:2 dopadas con níquel y tratadas térmicamente a 700°C/2h (30°C/minuto).

Cuando la temperatura del tratamiento aplicado es de 800°C se observa que aparecen picos poco intensos de mullita junto con fase amorfa y no se detecten picos de espinela.

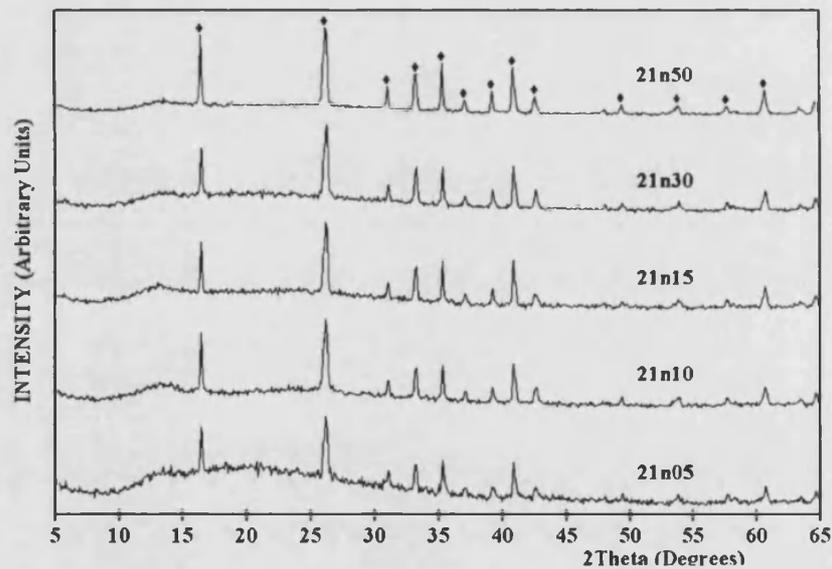


Figura 7.7: Difractograma de RX de las muestras de la serie 2:1 dopadas con níquel y tratadas térmicamente a 800°C/2h (30°C/minuto) (◆ es mullita).

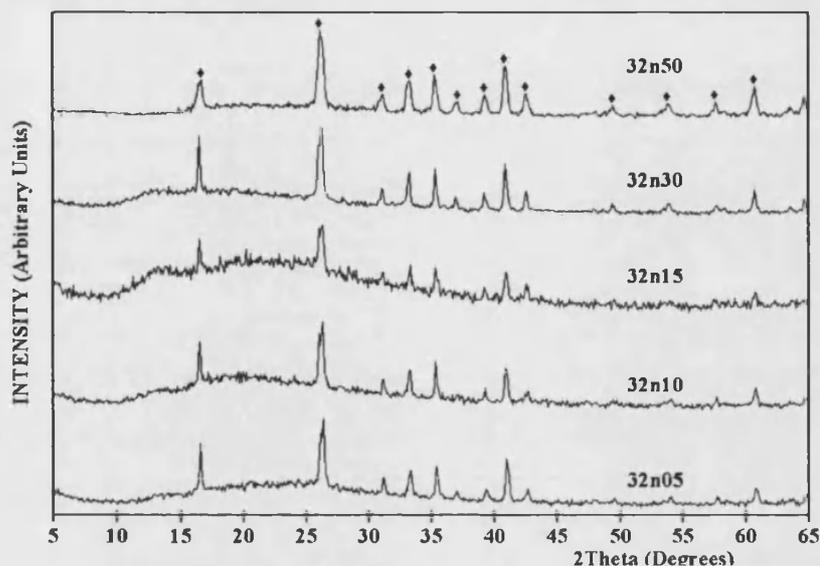


Figura 7.8: Difractograma de RX de las muestras de la serie 3:2 dopadas con níquel y tratadas térmicamente a 800°C/2h (30°C/minuto) (◆ es mullita).

A esta temperatura no se observa desdoblamiento de los picos de difracción de mullita 120/210. Sin embargo cuando se alcanza una temperatura de 1400°C el desdoblamiento de los picos se hace evidente y además el grado de ortorrómbicidad aumenta con el contenido en níquel [39, 51].

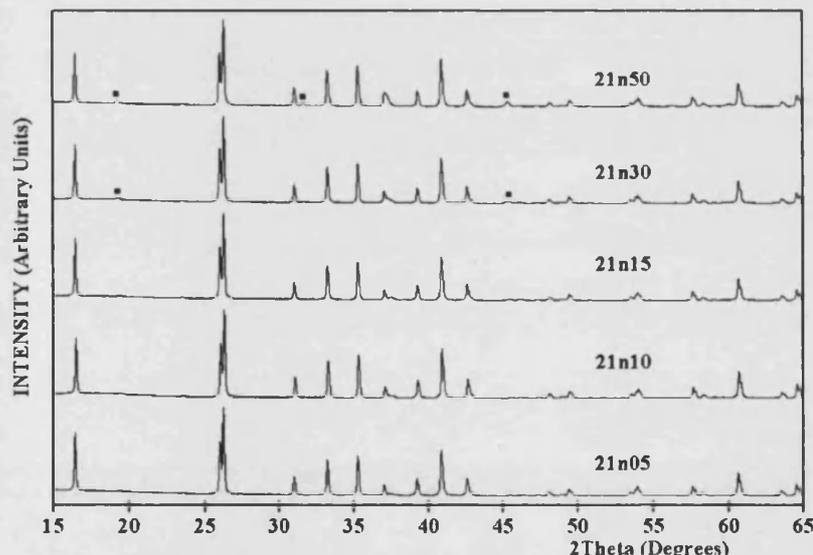


Figura 7.9: Difractograma de RX de la serie 2:1 dopada con níquel y tratada térmicamente a 1400°C/2h (30°C/minuto) (■ es NiAl₂O₄).

El desdoblamiento de los picos observado a 1400°C indica que, tanto en la serie 2:1 como la 3:2, la mullita es más rica en alúmina a bajas temperaturas y a temperaturas más elevadas la fase rica en alúmina reacciona con sílice presente en el medio dando lugar a una mullita más siliciosa.

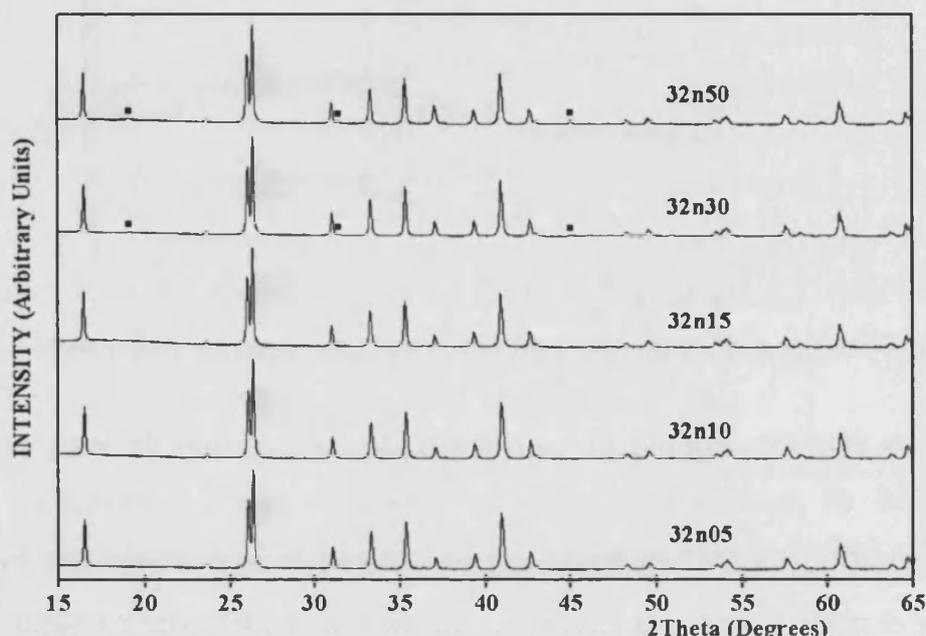


Figura 7.10: Difractograma de RX de la serie 3:2 dopada con níquel y tratada térmicamente a 1400°C/2h (30°C/minuto) (■ es NiAl₂O₄).

En las figuras 7.9 y 7.10, para las composiciones con mayor contenido de níquel, se observa la aparición de picos de difracción poco intensos de la fase NiAl₂O₄. La aparición de picos de fases secundarias indica que se ha sobrepasado el límite de disolución sólida. La presencia de esta fase secundaria también se observa a 1600°C.

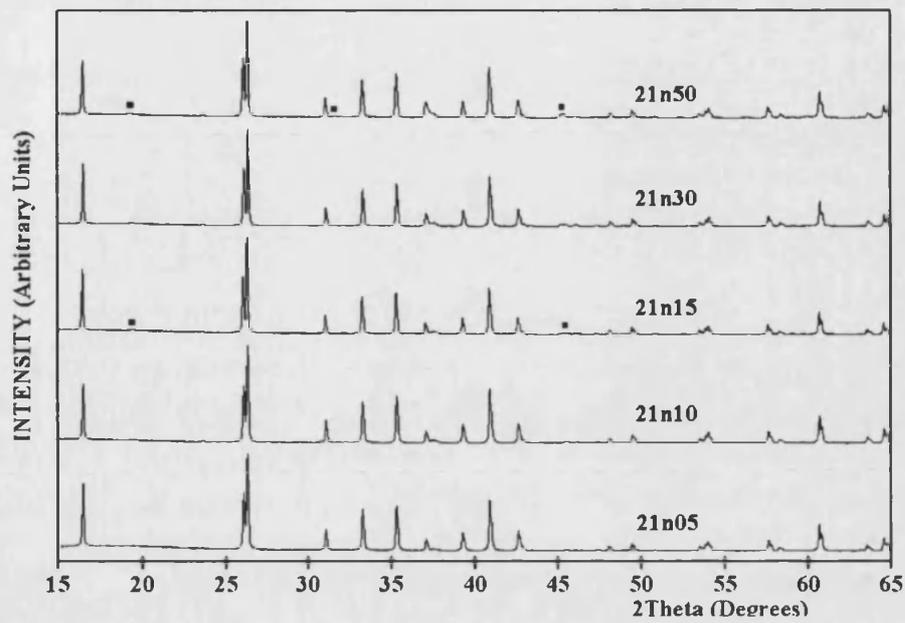


Figura 7.11: Difractograma de RX de la serie 2:1 dopada con níquel y tratada térmicamente a 1600°C/2h (30°C/minuto) (■ es NiAl₂O₄).

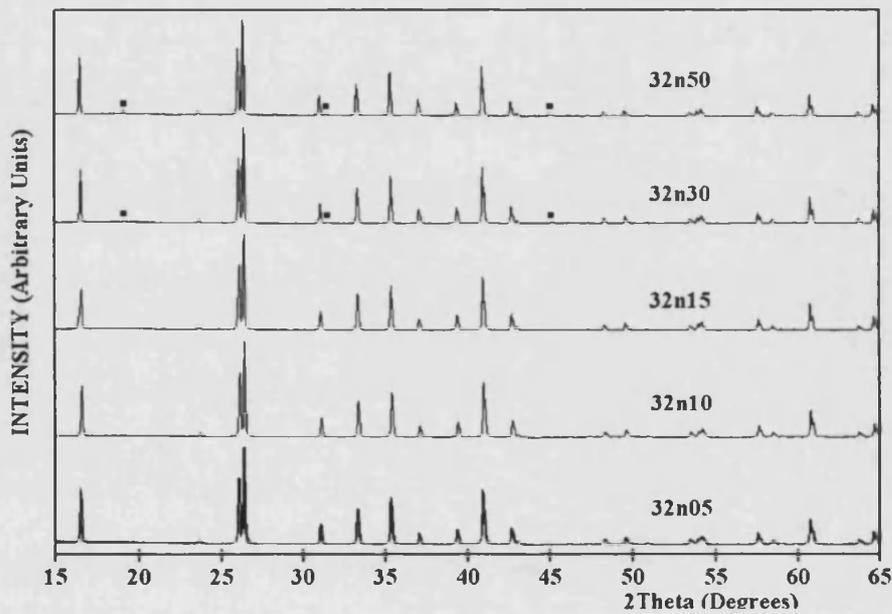


Figura 7.12: Difractograma de RX de la serie 3:2 dopada con níquel y tratada térmicamente a 1600°C/2h (30°C/minuto) (■ es NiAl₂O₄).

En la siguiente tabla se resumen las fases presentes en las dos series de mullita para cada temperatura final:

	21n05	21n10	21n15	21n30	21n50
700°C	Amorfo +[mullita]	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo
800°C	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa
1400°C	Mullita ortorróm- bica	Mullita ortorróm- bica	Mullita ortorróm- bica	Mullita + NiAl ₂ O ₄	Mullita + NiAl ₂ O ₄
1600°C	Mullita ortorróm- bica	Mullita ortorróm- bica	Mullita + NiAl ₂ O ₄	Mullita + NiAl ₂ O ₄	Mullita + NiAl ₂ O ₄

	32n05	32n10	32n15	32n30	32n50
700°C	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo
800°C	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa	mullita y fase amorfa
1400°C	Mullita ortorróm- bica	Mullita ortorróm- bica	Mullita ortorróm- bica	Mullita + NiAl ₂ O ₄	Mullita + NiAl ₂ O ₄
1600°C	Mullita ortorróm- bica	Mullita ortorróm- bica	Mullita ortorróm- bica	Mullita + NiAl ₂ O ₄	Mullita + NiAl ₂ O ₄

La aparición de picos de difracción de fases secundarias indica cualitativamente que se está excediendo el límite de solubilidad del dopante en la fase mullita. El valor de dicho límite es función de la temperatura. Si analizamos las fases presentes en la serie 2:1 a 1600°C (temperatura en que el proceso de mullitización es completo) vemos que se sobrepasa el límite de disolución sólida a partir de un contenido de NiO de $x = 0.015$. En el caso de la serie 3:2 parece que el límite de solubilidad se encuentra en un contenido de $x=0.030$. La estimación del límite de solubilidad se realizará con el estudio de la variación del volumen de celda con el contenido de níquel.

Análisis mediante espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja nos informará sobre la naturaleza de las mullitas formadas y nos permitirá tener una visión cualitativa de la evolución de esas mullitas en función del aumento de temperatura.

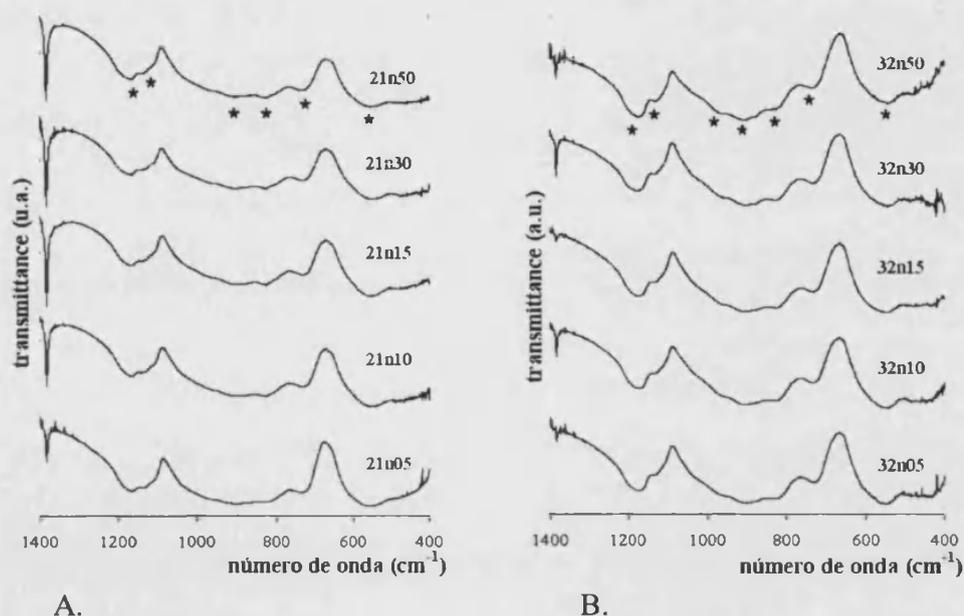


Figura 7.13: Espectros de IR: A. serie 2:1. B. serie 3:2; dopadas con níquel y tratadas térmicamente a 1600°C/2h (30°C/minuto). (* son las bandas de vibración características de mullita).

En las dos series observamos las bandas características de la mullita. Las bandas localizadas a 1170 y 1130 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión de los enlaces Si-O en los tetraedros de SiO_4 y, de forma similar, las bandas a 905 y 845 cm^{-1} son las características de AlO_4 . La banda a 750 cm^{-1} corresponde a la vibración de deformación de los tetraedros TO_4 y la banda a 560 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión del enlace Al-O en los octaedros AlO_6 . Se sabe por DRX que las muestras con mayores contenidos de níquel tratadas a 1600°C contienen, además de mullita, pequeñas cantidades de NiAl_2O_4 . Este compuesto es una espinela inversa en la que el Al presenta

tanto coordinación tetraédrica como octaédrica. Su banda de IR de mayor intensidad está localizada en 728 cm^{-1} y es debida a la existencia de tetraedros aislados [50]. Sin embargo en la figura 7.13 no es posible localizar esa banda de vibración ya que la cantidad de espinela que se forma es muy pequeña en comparación a la cantidad de mullita generada y en consecuencia dicha banda queda solapada con las bandas de la mullita.

Análisis mediante resonancia magnética nuclear

Mediante RMN de ^{27}Al y ^{29}Si se estudian los cambios que se producen en los entornos de aluminio y silicio durante el proceso de mullitización.

La figura 7.14 corresponde a los espectros de las muestras 21n10 y 32n10 tratadas térmicamente en el intervalo de temperaturas finales desde 700 a 1600 °C. Se observa que el entorno del aluminio va modificándose en función de la temperatura aplicada.

Como se comentó en capítulos anteriores, las señales características de los entornos de coordinación tetra, penta y octaédrico se localizan en los intervalos 50-80, 30-40 y (-10)-15 ppm respectivamente [32, 89].

Según los resultados obtenidos mediante las técnicas aplicadas hasta el momento, se puede establecer que la muestra 21n10 tratada a 700°C consistía en una estructura amorfa, a 800°C comenzaba a formarse la mullita, formación que era completa a partir de 900°C. Estos resultados presentan una correlación con lo que muestra la RMN para el entorno del aluminio.

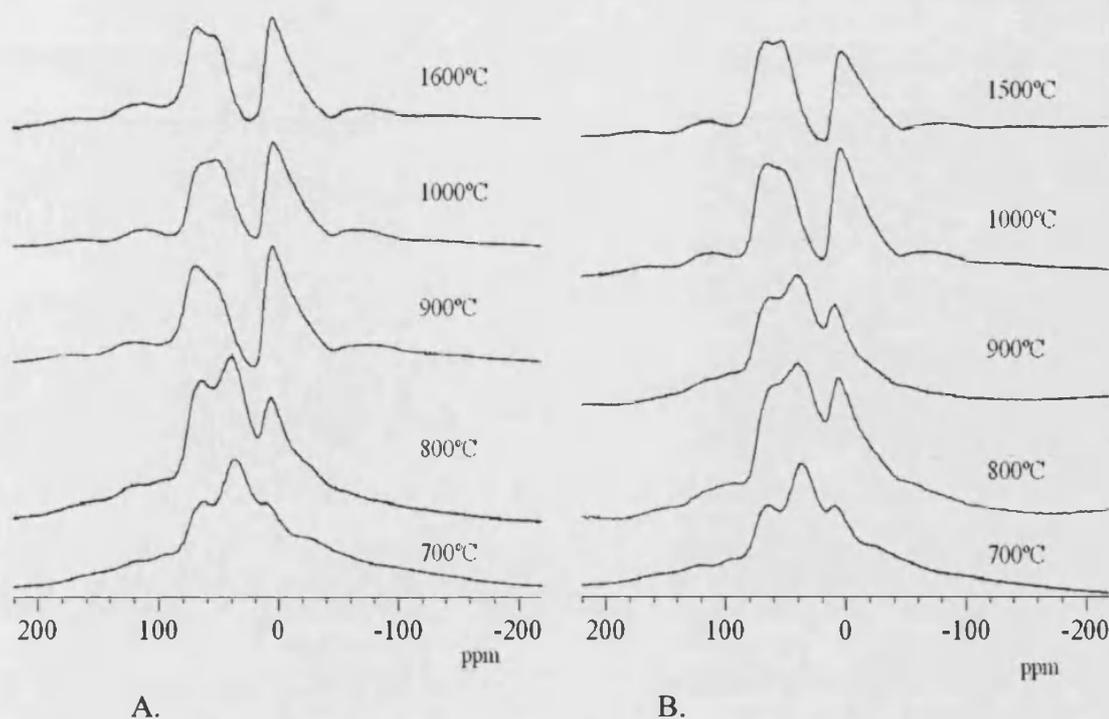


Figura 7.14: Espectros de ^{27}Al -RMN: A. muestra 21n10. B. muestra 32n10.

Las muestras se han tratado en un rango de temperatura final entre 700 y 1600°C/2h (30°C/minuto).

Se observan tres entornos de coordinación diferentes (tetra, penta y octaédrico) a 700°C, cuando todavía no ha empezado la formación de mullita. La presencia de una señal correspondiente a un índice de coordinación cinco suele detectarse antes de que comience la formación de mullita y se asocia a la presencia de fase amorfa [30]. A 800°C, cuando comienza la formación de mullita, crece la señal correspondiente a una coordinación octaédrica aunque todavía están presentes las tres señales. Y a partir de 900°C, temperatura en que la mullita ya se ha formado, únicamente se detectan señales de coordinación tetra y octaédrica. Se puede observar que la señal tetraédrica presenta un doblete aproximadamente en 60 y 44 ppm que se asignan a átomos de aluminio en posiciones tetraédricas T y T* respectivamente [30].

Los resultados obtenidos para el resto de muestras de las series 2:1 y 3:2 son similares, como muestran los espectros de la siguiente figura, en la que se observa que el entorno químico del aluminio a 900°C es independiente de la cantidad de Ni que contienen.

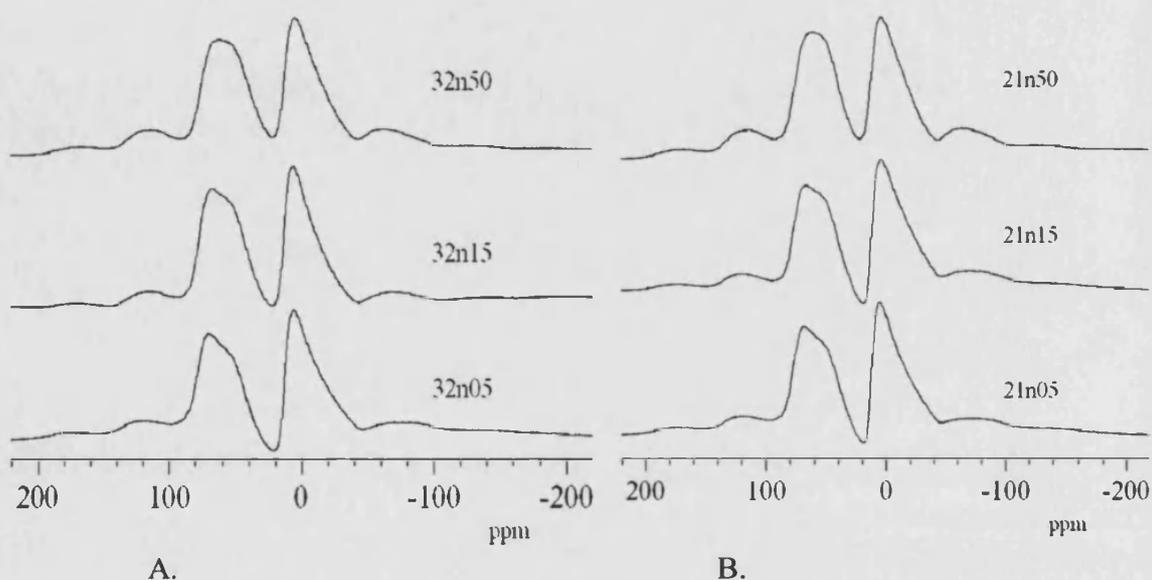


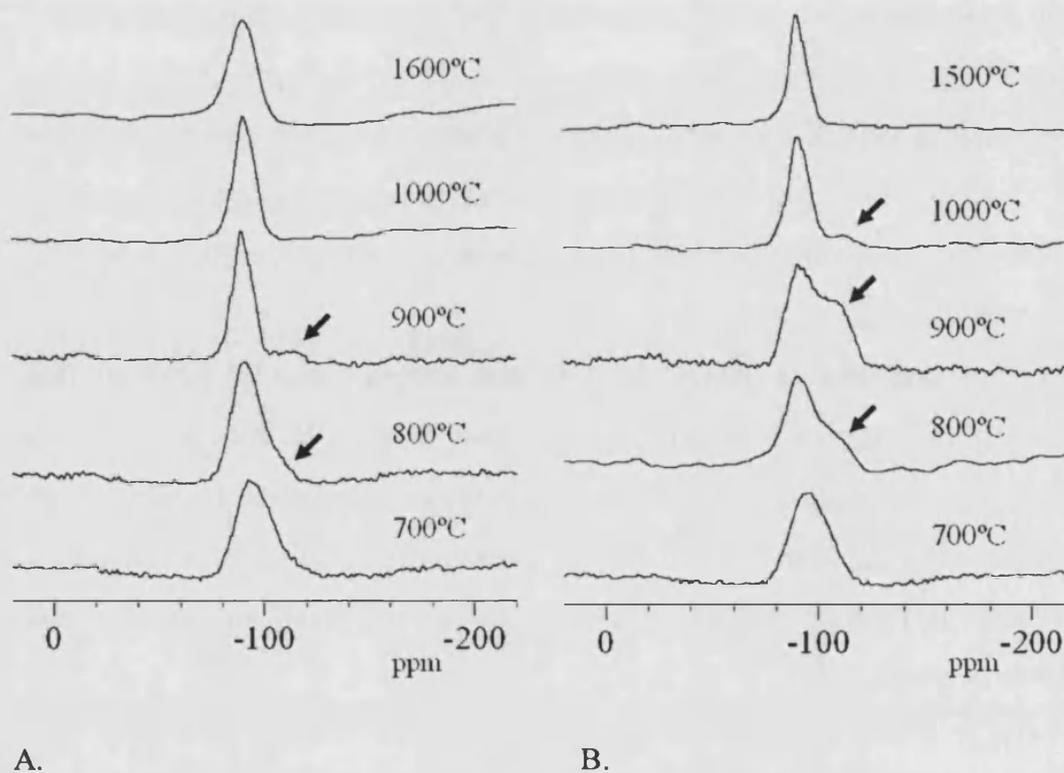
Figura 7.15: Espectros de ^{27}Al -RMN: A. muestras 21n05, 21n15 y 21n50. B. muestras 32n05, 32n15 y 32n50. Las muestras han sido tratadas a 900°C/2h (30°C/minuto).

Si nos fijamos en la evolución en función de la temperatura de la muestra 32n10, en la figura 7.14B., vemos que es similar a la de la serie 2:1 con la única diferencia de que a 900°C aún son visibles las señales correspondientes a los tres entornos de coordinación. Es decir, parece indicar que la formación completa de la mullita 32n10 está cinéticamente desfavorecida en comparación con la muestra 21n10 y parece necesitar una temperatura ligeramente superior para alcanzar la formación total de la fase cristalina. Esta diferencia puede deberse a que la mullita de composición 3:2 presenta menos contenido en alúmina y por tanto está menos favorecida la entrada de dopante al haber menos posiciones aluminio disponibles. Este

efecto no se observaba cuando introducíamos titanio en la mullita 3:2 porque el níquel (metal divalente con radio iónico de 0.69 Å) es un catión con características más diferentes al aluminio (metal trivalente con radio iónico de 0.53 Å) que el titanio (metal tetravalente de radio iónico de 0.60 Å) por lo que su entrada como dopante en la estructura de la mullita está más desfavorecida.

En conjunto la RMN de ^{27}Al nos muestra que se produce una evolución en la coordinación del aluminio durante la formación de la mullita, lo que indica que se produce una reorganización de los átomos de aluminio, el cual pasa por un estado pentacoordinado que evoluciona a coordinación tetra y octaédrica para aquellas muestras en que ya está formada la mullita.

Los espectros de RMN de ^{29}Si obtenidos se muestran en la figura 7.16. Se observa una única señal alrededor de (-100) ppm que corresponde a las unidades SiO_4 . Sin embargo en las muestras 21n108 y 21n109 y, de forma más evidente, en 32n108, 32n109 y 32n100 se observa un hombro sobre (-110) ppm. Ciertos autores asignan la presencia de este hombro a una fase amorfa rica en sílice [30, 57]. A bajas temperaturas, entre 800 y 900°C, cuando la mullita comienza a formarse, se observa la presencia del hombro sobre (-110) ppm que indica que en los primeros estadios, junto con mullita, se genera una fase amorfa rica en sílice. Cuando aumenta la temperatura del tratamiento esas dos fases reaccionan generando más mullita, y finalmente, a altas temperaturas, solo se obtiene una única señal, más estrecha, correspondiente a tetraedros de SiO_4 .



A. B.
 Figura 7.16: Espectros de ^{29}Si -RMN: A. muestra 21n10. B. muestra 32n10. Las muestras han sido tratadas a distintas temperaturas finales (30°C/minuto).

7.3.3. Determinación de los parámetros de celda

A continuación se muestran los parámetros de celda de las mullitas dopadas con níquel determinados aplicando los programas POWCAL y LSQC a los datos de RX de cada muestra. También se representan gráficamente los datos obtenidos.

Tabla 7.III: Parámetros de celda unidad para las muestras dopadas con níquel calcinadas a 1100 °C. También se recogen los valores de las mullitas no dopadas para comparar.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
21	7.583(2)	7.683(2)	2.884(1)	168.03(1)
21n05	7.579(7)	7.678(5)	2.885(1)	167.88(1)
21n10	7.581(5)	7.684(3)	2.886(1)	168.12(1)
21n15	7.583(4)	7.681(3)	2.886(1)	168.10(1)
21n30	7.578(3)	7.686(2)	2.885(1)	168.03(1)
21n50	7.578(4)	7.684(2)	2.887(1)	168.11(1)

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
32	7.574(3)	7.688(3)	2.881(1)	167.77(1)
32n05	7.560(6)	7.700(4)	2.882(1)	167.77(1)
32n10	7.561(3)	7.689(2)	2.881(1)	167.49(1)
32n15	7.559(6)	7.689(4)	2.881(1)	167.45(1)
32n30	7.568(2)	7.687(2)	2.884(1)	167.78(1)
32n50	7.555(6)	7.695(4)	2.886(1)	167.78(1)

Tabla 7.IV: Parámetros de celda unidad para las muestras dopadas con níquel calcinadas a 1200 °C. También se recogen los valores de las mullitas no dopadas para comparar.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
21	7.574(4)	7.684(4)	2.888(1)	168.07(1)
21n05	7.576(8)	7.682(6)	2.887(2)	168.02(1)
21n10	7.579(6)	7.683(4)	2.888(1)	168.17(1)
21n15	7.582(2)	7.688(1)	2.889(1)	168.40(1)
21n30	7.577(4)	7.686(2)	2.888(1)	168.18(1)
21n50	7.571(6)	7.679(4)	2.886(1)	167.79(1)

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
32	7.559(3)	7.688(2)	2.884(1)	167.55(1)
32n05	7.559(6)	7.692(4)	2.884(1)	167.69(1)
32n10	7.558(2)	7.688(2)	2.883(1)	167.52(1)
32n15	7.561(3)	7.692(2)	2.886(1)	167.85(1)
32n30	7.560(3)	7.688(2)	2.886(1)	167.74(1)
32n50	7.556(4)	7.691(2)	2.884(1)	167.60(1)

Tabla 7.V: Parámetros de celda unidad para las muestras dopadas con níquel calcinadas a 1400 °C. También se recogen los valores de las mullitas no dopadas para comparar.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
21	7.577(2)	7.682(2)	2.886(1)	167.98(1)
21n05	7.579(8)	7.685(5)	2.889(2)	168.27(1)
21n10	7.575(4)	7.687(2)	2.887(1)	168.10(1)
21n15	7.570(3)	7.689(2)	2.887(1)	168.03(1)
21n30	7.574(1)	7.687(1)	2.887(1)	168.09(1)
21n50	7.565(5)	7.689(3)	2.888(1)	167.99(1)

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
32	7.546(2)	7.693(1)	2.883(1)	167.34(1)
32n05	7.549(3)	7.700(2)	2.884(1)	167.64(1)
32n10	7.546(4)	7.693(3)	2.884(1)	167.52(1)
32n15	7.547(2)	7.695(2)	2.884(1)	167.49(1)
32n30	7.547(2)	7.692(1)	2.884(1)	167.42(1)
32n50	7.542(4)	7.690(3)	2.884(1)	167.27(1)

Tabla 7.VI: Parámetros de celda unidad para las muestras dopadas con níquel calcinadas a 1500 °C. También se recogen los valores de las mullitas no dopadas para comparar.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
21	7.571(2)	7.682(2)	2.886(1)	167.82(1)
21n05	7.579(4)	7.685(3)	2.889(1)	168.27(1)
21n10	7.576(2)	7.686(1)	2.887(1)	168.11(1)
21n15	7.570(4)	7.693(2)	2.889(1)	168.24(1)
21n30	7.572(2)	7.688(1)	2.887(1)	168.06(1)
21n50	7.566(4)	7.688(3)	2.887(1)	167.93(1)

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
32	7.539(3)	7.693(2)	2.882(1)	167.17(1)
32n05	7.539(4)	7.691(3)	2.883(1)	167.16(1)
32n10	7.544(2)	7.698(1)	2.885(1)	167.54(1)
32n15	7.547(3)	7.693(2)	2.884(1)	167.44(1)
32n30	7.547(1)	7.697(2)	2.885(1)	167.58(1)
32n50	7.539(2)	7.692(1)	2.883(1)	167.19(1)

Tabla 7.VII: Parámetros de celda unidad para las muestras dopadas con níquel calcinadas a 1600 °C. También se recogen los valores de las mullitas no dopadas para comparar.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
21	7.568(1)	7.684(1)	2.885(1)	167.79(1)
21n05	7.576(4)	7.689(2)	2.888(1)	168.23(1)
21n10	7.576(2)	7.691(2)	2.888(1)	168.27(1)
21n15	7.568(2)	7.690(1)	2.888(1)	168.08(1)
21n30	7.561(8)	7.693(5)	2.888(2)	167.99(1)
21n50	7.564(3)	7.689(2)	2.887(1)	167.91(1)

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
32	7.540(2)	7.693(2)	2.882(1)	167.18(1)
32n05	7.539(7)	7.695(5)	2.884(1)	167.30(1)
32n10	7.546(2)	7.697(2)	2.885(1)	167.57(1)
32n15	7.546(5)	7.693(3)	2.885(1)	167.48(1)
32n30	7.550(3)	7.694(2)	2.885(1)	167.58(1)
32n50	7.546(4)	7.694(2)	2.885(1)	167.50(1)

En el caso de las mullitas de la serie 2:1 se obtiene:

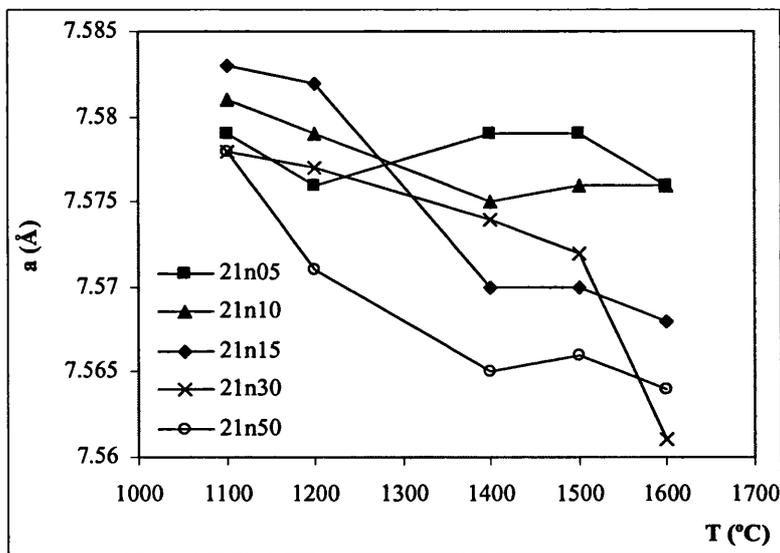


Figura 7.17: Variación del parámetro de celda a en función de la temperatura para cada composición nominal de la serie 2:1.

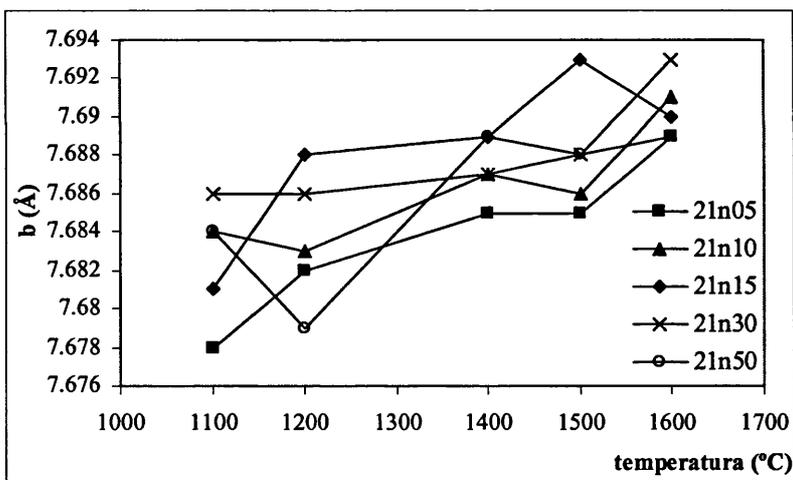


Figura 7.18: Variación del parámetro de celda b en función de la temperatura para cada composición nominal de la serie 2:1.

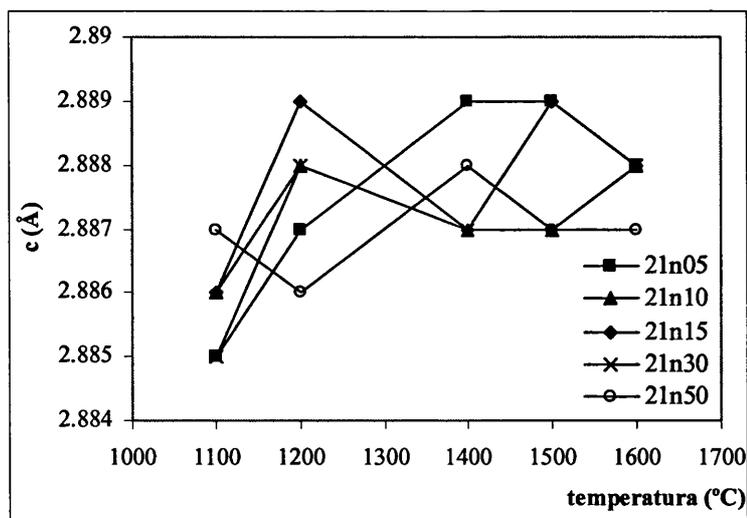


Figura 7.19: Variación del parámetro de celda c en función de la temperatura para cada composición nominal de la serie 2:1.

Los cambios que se producen en los valores de los parámetros de celda dependen de diversos factores tales como la temperatura, el método de preparación de las muestras, las vacantes de oxígeno en la estructura de la mullita, el contenido de dopante o el modo de incorporación de dicho dopante [97]. Las anteriores figuras nos permiten establecer tendencias sobre las variaciones de los parámetros de celda en función de la temperatura para las mullitas dopadas con Ni. El contenido en alúmina de la mullita está directamente relacionado con el parámetro a . Como vemos en la figura 7.17, para cada composición, el parámetro a disminuye al aumentar la temperatura lo que indica que la mullita es más rica en alúmina a bajas temperaturas y se va haciendo más rica en sílice al aumentar la temperatura final del tratamiento.

La tendencia general observada de las muestras de la serie 2:1 es un ligero aumento del parámetro b con la temperatura, sin embargo en el caso

del parámetro c podría decirse que se producen ligeras variaciones pero que se mantiene aproximadamente constante.

Para realizar una estimación semicuantitativa del límite de solubilidad del óxido de níquel en la estructura de la mullita se representa el volumen de celda frente a la composición nominal en NiO para un rango de temperaturas entre 1400 y 1600°C.

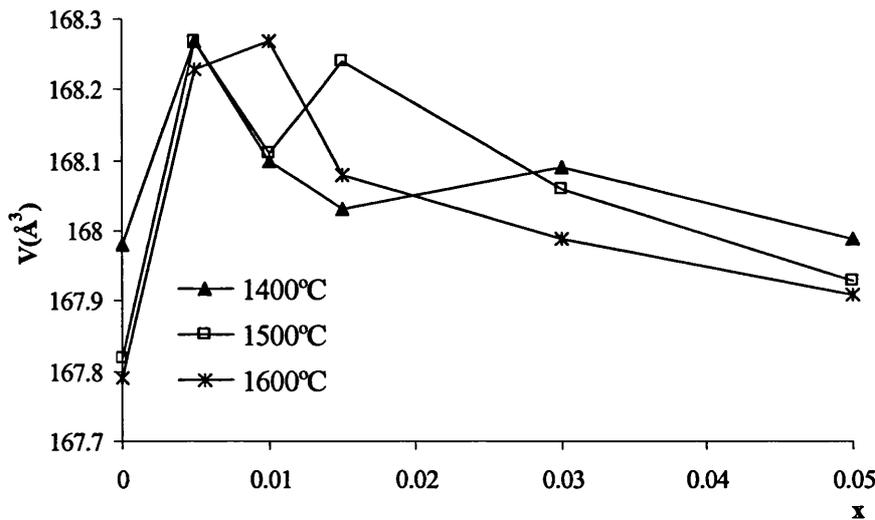


Figura 7.20: Serie 2:1, variación del volumen de celda en función del contenido de NiO para las temperaturas 1400,1500 y 1600°C.

En la figura podemos diferenciar dos tendencias similares, una para las temperaturas 1400 y 1500°C y otra para 1600°C. En el primer caso se observa que el volumen de celda aumenta cuando se produce la entrada de Ni alcanzándose un máximo para $x=0.005$ a partir de la cual se produce una disminución de dicho volumen. A 1600°C se observa que el máximo volumen se halla para $x=0.010$. Cuando se introduce NiO en la estructura de la mullita los parámetros y el volumen de celda aumentan respecto a los

valores de la mullita no dopada debido a que se produce una sustitución de Al^{3+} por Ni^{2+} en las posiciones octaédricas y el níquel es un catión de mayor tamaño que el aluminio. Por tanto un continuo incremento del volumen de celda indicaría que el límite de solubilidad no se ha alcanzado todavía. Dicho límite se alcanzará cuando el volumen de celda se mantenga constante o empiece a disminuir [76]. En general el límite de solubilidad de un catión en una estructura cristalina depende de la temperatura de tratamiento, por eso no debe resultar extraño que se obtengan dos valores para el límite de solubilidad del Ni en función de la temperatura; 0.005 para 1400 y 1500°C y 0.010 para 1600°C.

Los resultados obtenidos para la serie 3:2 se muestran a continuación:

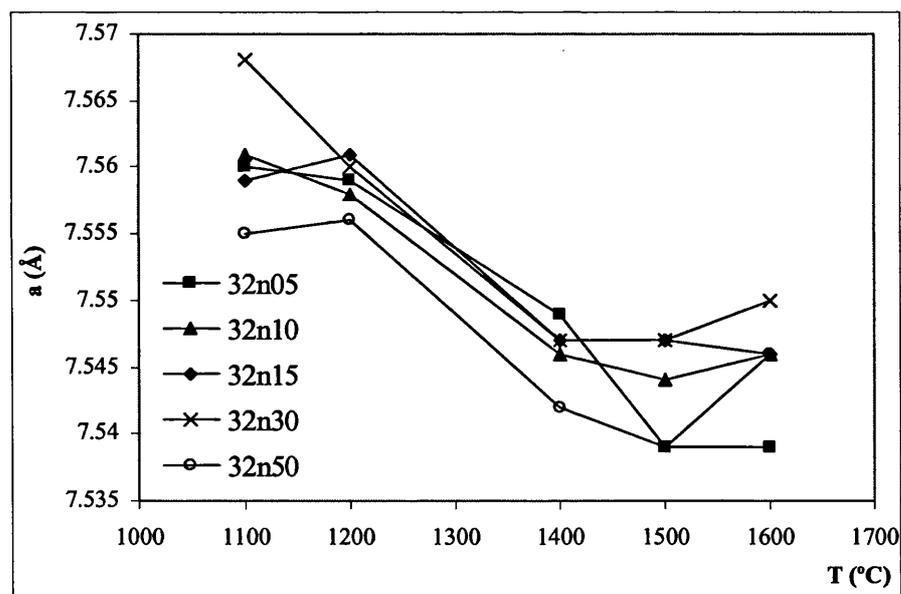


Figura 7.21: Variación del parámetro de celda a en función de la temperatura para cada composición nominal de la serie 3:2.

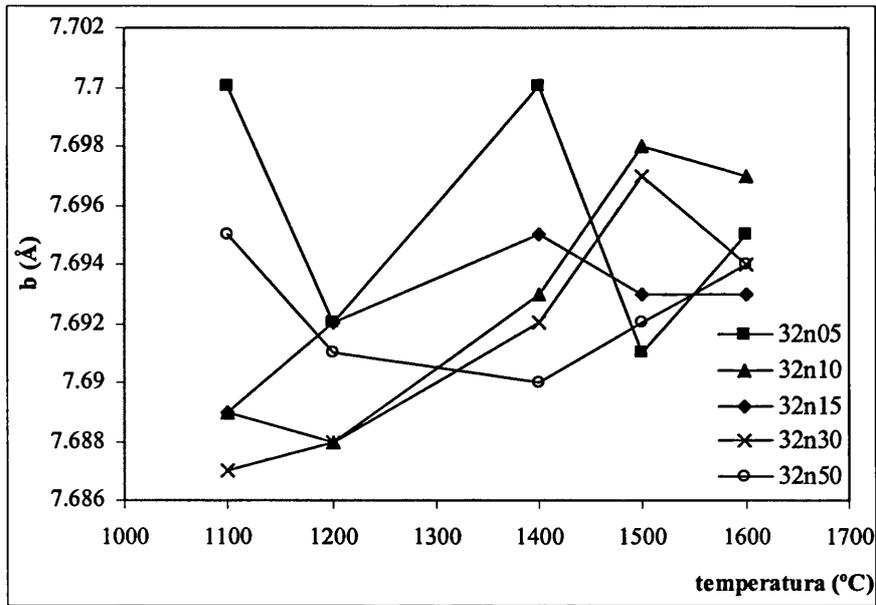


Figura 7.22: Variación del parámetro de celda b en función de la temperatura para cada composición nominal de la serie 3:2.

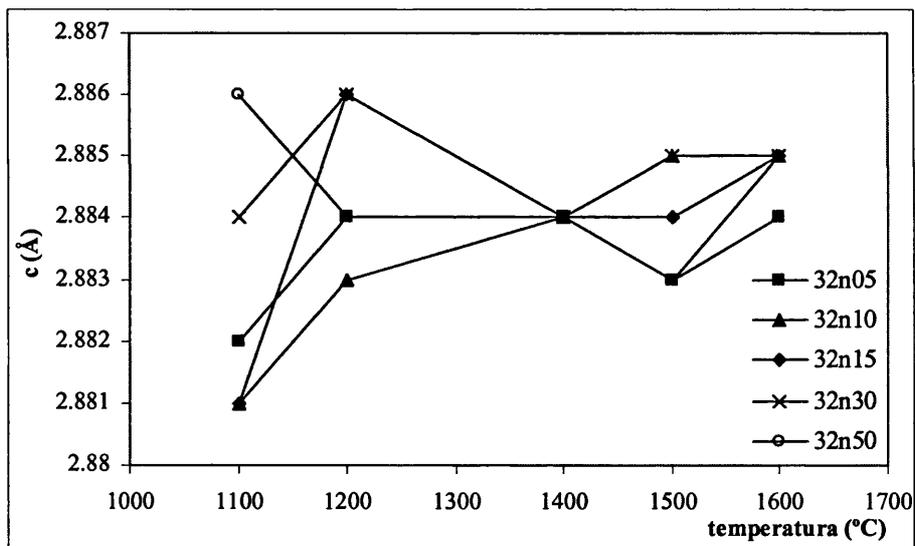


Figura 7.23: Variación del parámetro de celda c en función de la temperatura para cada composición nominal de la serie 3:2.

En la figura 7.21 se observa que el parámetro a disminuye al aumentar la temperatura lo que indica que la naturaleza de la mullita 3:2 es similar a la de la 2:1, siendo una mullita más aluminosa a bajas temperaturas y se va enriqueciendo en sílice al aumentar la temperatura (su composición se va haciendo más próxima a la 3:2).

Respecto a los parámetros b y c , se observan ciertas variaciones que podríamos calificar de erráticas pero se puede establecer que su tendencia es mantener un valor aproximadamente constante al variar la temperatura.

La representación del volumen de celda frente a la composición nominal de níquel nos permitirá estimar el límite de solubilidad del dopante en la estructura de la mullita.

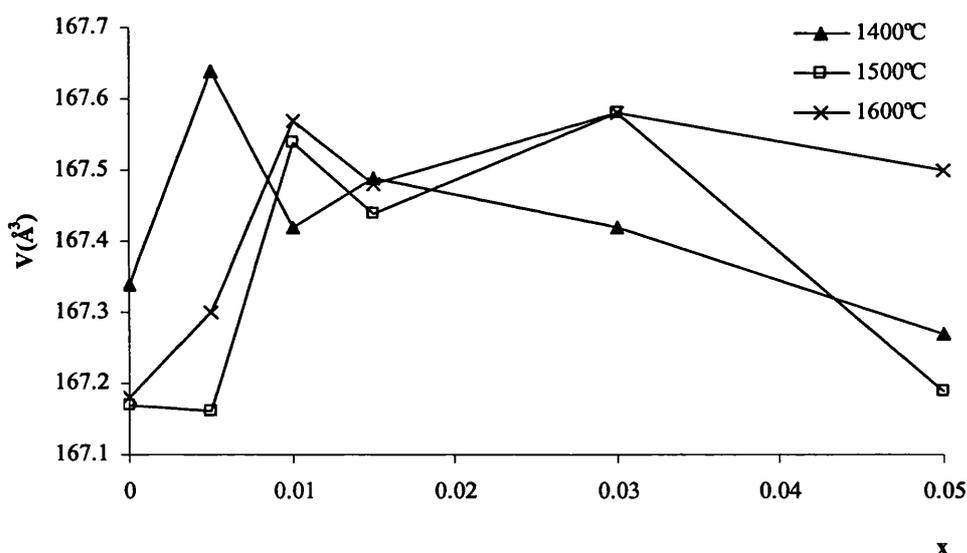


Figura 7.24: Variación del volumen de celda en función de la temperatura para cada composición nominal de la serie 3:2.

Como podemos observar en la figura 7.24, el límite de disolución sólida depende de la temperatura final del tratamiento térmico. En este caso, para la mullita 3:2 podemos establecer que el límite de disolución sólida se encuentra alrededor de 0.005 para una temperatura de 1400°C y sobre 0.010 para 1500 y 1600 °C.

Si estimamos el límite de disolución sólida para una temperatura de 1600°C, observamos que se encuentra sobre 0.005-0.010 tanto para la mullita 2:1 como para la 3:2. Sin embargo los dos tipos de mullita tienen, por su composición, distinto porcentaje molar de alúmina, así que el límite de solubilidad se puede estimar en:

Mullita	x	% en peso (NiO)	% molar (NiO)
2:1	0.005-0.010	0.30-0.61	0.33-0.66
3:2	0.005-0.010	0.28-0.56	0.29-0.59

El límite obtenido para la mullita 3:2 es ligeramente inferior que el de la mullita 2:1, ya que ésta última contiene una mayor cantidad de alúmina en su composición y en consecuencia hay más posiciones octaédricas ocupadas por aluminio que son susceptibles de ser sustituidas por níquel.

Se observa que el límite de solubilidad es mucho menor para el níquel que para el titanio, el cual se encontraba entorno al 4.6-4.9% molar para la mullita 2:1 y 4.1-4.4% molar para la 3:2. Esto se debe a que las características del níquel son muy diferentes a las del aluminio (catión al que sustituye en la estructura de la mullita) y en consecuencia la cantidad de dopante que puede entrar a formar parte de la estructura es mucho menor. Estos resultados obtenidos son coherentes con datos bibliográficos de otros autores que han estudiado la introducción de cationes divalentes en la mullita

y que han obtenido límites de disolución sólida de aproximadamente 1.0% en peso de MO para cationes como Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Cu^{2+} [71, 98-100].

7.4 CONCLUSIONES

Se han preparado y caracterizado los geles monofásicos precursores de mullita de composición $2(\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3) \cdot (\text{SiO}_2)$ y $3(\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2)$ que contienen NiO como dopante en los que x toma los valores 0.005, 0.010, 0.015, 0.030 y 0.050. También se ha estimado su límite de solubilidad en la estructura de mullita.

En primer lugar se ha visto mediante espectroscopia IR que los geles precursores de mullita presentaban una red de enlaces Si-O-Al que indican una elevada homogeneidad química lo que da lugar a que la reactividad química del sistema esté favorecida.

El ATD indica que la presencia de cantidades crecientes de Ni no producen cambios significativos en la temperatura a la que comienza la formación de mullita. Sin embargo se observa la formación simultánea de dos tipos de mullita, una más rica en alúmina y otra más rica en sílice.

Los resultados de DRX permiten hacernos una idea del proceso de mullitización que tiene lugar y que es similar para la mullita 2:1 y 3:2. Los primeros picos de mullita aparecen a partir de 800°C sin que se detecte simultáneamente la presencia de espinela. Al aumentar la temperatura la mullita presenta un mayor grado de ortorrombicidad (mayor desdoblamiento de los picos de difracción 120/210) lo que indica que en los estadios iniciales del proceso, la mullita es más aluminosa y al aumentar la temperatura se hace más rica en sílice. Por otra parte se observa la generación de la espinela

NiAl_2O_4 para temperaturas superiores a 1400°C y para aquellas muestras con contenidos en Ni superiores a 0.015, lo que indica que se ha sobrepasado el límite de solubilidad. Este se ha estimado representando gráficamente el volumen de celda frente a la composición, x . Para ambas mullitas parece que se encuentra en un intervalo de 0.005 a 0.010 para x . Pero como el contenido en alúmina es diferente según la composición de la mullita, se puede estimar el límite de disolución sólida en 0.30-0.61% en peso para 2:1 y 0.28-0.56% en peso para 3:2.

Mediante RMN se ha observado que, como ocurría en las mullitas no dopadas y las que contenían titanio, se produce una reorganización de los átomos de aluminio durante el proceso de mullitización. El entorno pentacoordinado poco estable que se observa a bajas temperaturas desaparece a partir de la temperatura en la que comienza la formación de mullita, momento en el cual solo se observan los entornos de coordinación tetra y hexacoordinado.

CAPÍTULO 8
ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE MULLITAS
DOPADAS CON NiO

Las características microestructurales de las disoluciones sólidas de mullitas 2:1 y 3:2 conteniendo NiO como dopante se estudian en este capítulo.

8.1 INTRODUCCIÓN

En general los factores que determinan la morfología de los cristales de mullita son la composición nominal, las condiciones de mezcla de los materiales de partida y las condiciones de procesado [45].

En el caso de la mullita 2:1 y 3:2 no dopada y tratada a elevadas temperaturas se obtiene una microestructura formada por granos equigranulares menores de 500 nm [39]. La adición de óxido de titanio como dopante favorece que los granos de mullita sean de mayor tamaño y, lo que es más importante, que presenten una morfología tipo tabular debido al crecimiento anisotrópico que tiene lugar [71].

Es conocido el hecho de que la mullita presenta una microestructura de granos equiaxiales si se prepara en ausencia de fase líquida mientras que la formación de granos anisotrópicos requiere la generación de fase líquida en el medio [76]. Por tanto el crecimiento anisotrópico de los granos de mullita en presencia de TiO_2 se asocia con la disminución de la viscosidad de la fase líquida generada a elevadas temperaturas, lo que permite la movilidad de las especies químicas que se difunden [7].

Sin embargo, la bibliografía sobre el efecto del NiO en la morfología de los granos de mullita es muy limitada. Nuestra experiencia en la preparación de vidrios silicato conteniendo NiO mostró que, para ciertos contenidos del aditivo, se produce un aumento importante de la viscosidad de la fase líquida, lo que hace prever que su utilización como dopante va a generar una microestructura constituida por granos de morfología equiaxial.

El análisis comparativo de mullitas preparadas mediante reacción en estado sólido y dopadas con óxidos de distintos metales de transición (Fe, Co y Ni) realizado por Kong et al. [95, 96] es un ejemplo representativo de la influencia que tienen las condiciones de mezcla de los reactivos en la morfología de los granos de mullita generados. A pesar de que a partir de reacciones en estado sólido la microestructura de la mullita consiste en granos equiaxiales, estos autores consiguen la formación de agujas de mullita gracias a la utilización de un molino de bolas de alta energía, el cual consigue una reducción considerable del tamaño de partícula de las materias primas que lleva a que el proceso de mullitización comience a temperaturas menores a lo esperado. Adicionalmente observan que la adición de un 2% en peso de NiO no influye de forma determinante en el proceso de mullitización ni favorece el crecimiento anisotrópico de los granos de mullita, posiblemente porque el NiO no favorece la generación de fase líquida en el medio de reacción. Únicamente se detectan resultados positivos, esto es una menor temperatura de mullitización y un crecimiento anisotrópico, cuando emplean el molino de bolas de alta energía.

Con objeto de confirmar el efecto del NiO utilizado como dopante en la microestructura de las mullitas, en este capítulo se presentan los resultados sobre la caracterización microestructural de las mullitas de composición nominal 3:2 y 2:1 dopadas con cantidades crecientes de NiO. Por una parte se ha determinado el tamaño de cristalito y las microtensiones de las muestras mediante los métodos de análisis de perfil, y por otra parte, se ha examinado la microestructura de las muestras para estudiar el efecto de la adición de níquel sobre la morfología de los granos de mullita.

8.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

8.2.1. Técnicas experimentales de caracterización

- Difracción de Rayos X de polvo

Se ha determinado el tamaño medio de cristalito y las microtensiones aplicando los métodos de Langford, de Williamson-Hall y de Warren-Averbach. Los difractogramas de rayos X de polvo se obtuvieron en un equipo Siemens modelo D-5000 de radiación $\text{CuK}\alpha$ con monocromador de grafito. Los registros se realizaron con un programa en el intervalo $10-110^\circ(2\theta)$ acumulando señal durante 20 segundos cada 0.02° .

Los perfiles de los picos de difracción seleccionados en cada una de las muestras se ajustan a la función matemática modelo pseudo-Voigt o Pearson VII mediante la aplicación informática PROFILE de Bruker/Socabim. Para la determinación experimental de los perfiles de línea instrumentales se ha procedido de forma similar utilizando como material de referencia estándar LaB_6 (SRM 660a) proporcionado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología.

Para la aplicación de los métodos de análisis de perfil se ha seleccionado ciertas reflexiones de la mullita intensas y que no presentan solapamiento. El método de Langford se ha aplicado a través del programa de Louër y se han analizado las mismas reflexiones que en el caso del TiO_2 . El método de Warren-Averbach se ha aplicado a través del programa WIN-CRYSIZE de Bruker. Las reflexiones de la mullita seleccionadas han sido las parejas 110/220 y 001/002 a partir de las cuales se puede determinar el

tamaño promedio de los cristalitas de mullita a lo largo de las direcciones cristalográficas [110] y [001] respectivamente.

- Microscopía electrónica de barrido, SEM

La información microestructural de las muestras se ha obtenido con un microscopio de emisión de campo Hitachi S-4100, trabajando a 30 kV, como en el caso anteriormente descrito para el TiO₂. Las observaciones se han realizado sobre muestras en polvo atacadas con HF 20% vol. durante un tiempo que varía en función de la muestra tratada, entre 2 y 4 minutos. Las muestras se han dispersado en etanol con ayuda de un equipo de ultrasonidos y se han goteado sobre un portamuestras de aluminio, posteriormente se han recubierto de una fina capa de oro/paladio para favorecer la conductividad de los electrones en la superficie de la muestra.

8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.3.1. Análisis microestructural mediante RX

Aplicación de los métodos simplificados

Mediante la aplicación de los métodos simplificados se han determinado los valores de tamaño de cristalito y de microtensiones de las mullitas de composición nominal 2:1 y 3:2 conteniendo NiO para temperaturas finales desde 900 a 1600 °C durante 2 h (tabla 8.I). Dichos valores se han obtenido como valores promedio de las reflexiones estudiadas (las mismas que se utilizaron en el estudio del TiO₂). En la tabla también se recogen los parámetros microestructurales de las mullitas no dopadas para comparar los resultados. En este caso se han empleado las reflexiones 001, 220, 111, 130, 201, 121 y 002.

Para la obtención de los valores de tamaño de cristalito se ha aplicado el método de Langford mientras que para los valores de microtensiones de cada muestra se han utilizado los diagramas de Williamson-Hall en los que se representan gráficamente β_f^* vs d^* según la ecuación: $\beta_f^* = (\epsilon_{WH})^{-1} + 2\epsilon_{WH} d^*$. En la figura 8.1 se muestra una de estas representaciones características. En ella se han representado los resultados de la serie 2:1 con cantidades crecientes de NiO y tratadas térmicamente a 1600°C. Se observa que las líneas de tendencia con una mayor pendiente son las correspondientes a las muestras 21n306 y 21n506 lo que indica que, en esta serie, estas son las muestras que presentan una mayor microtensión. Aunque, en una primera aproximación, podemos estimar que todas las muestras presentarán valores similares para este parámetro, hecho que se puede comprobar con los datos de la tabla 8.I.

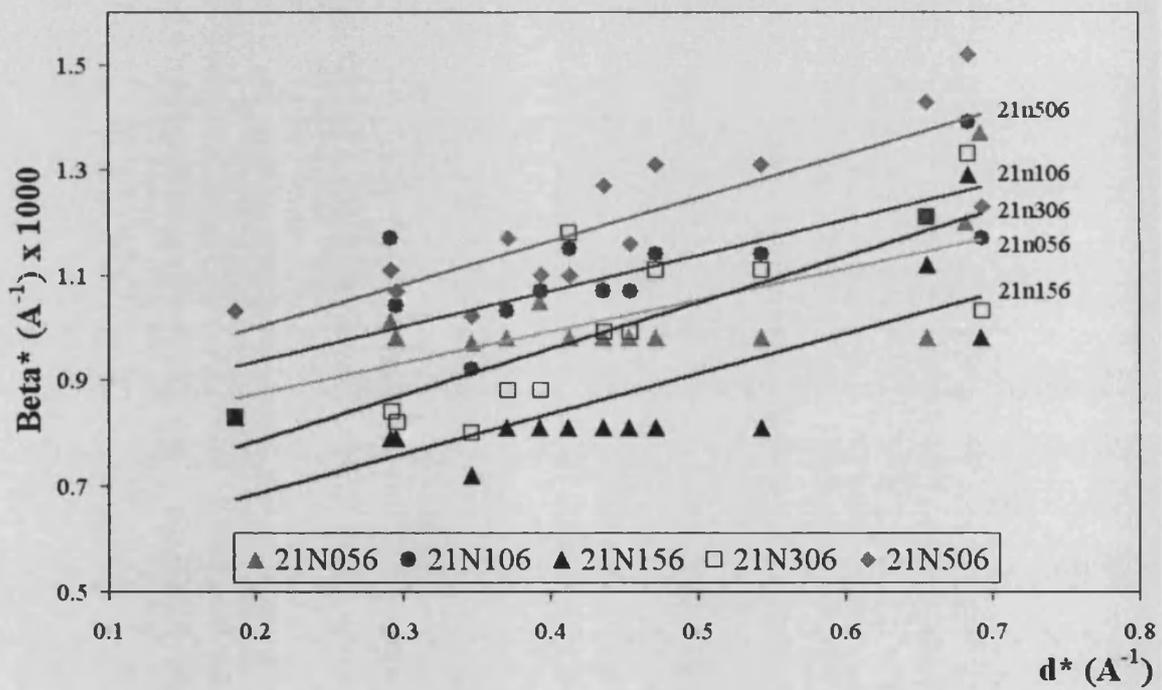


Figura 8.1: Diagrama de Williamson-Hall para la mullita 2:1 con contenidos creciente de Ni y para una temperatura de 1600°C

Tabla 8.I: Tamaño promedio de cristalito de las mullitas 2:1 y 3:2 dopadas con níquel obtenidos mediante el método de Langford (ϵ_{BL}) y microtensiones obtenidas mediante los diagramas de Williamson-Hall (ϵ_{WH}).

Temperatura (°C)	Mullitas 2:1			Mullitas 3:2		
	Muestra	ϵ_{BL} (Å)	$\epsilon_{WH} \cdot 10^4$	Muestra	ϵ_{BL} (Å)	$\epsilon_{WH} \cdot 10^4$
900	21	464	19.02	32	230	31.5
	21n05	693	43	32n05	678	35.3
	21n10	702	30.4	32n10	681	29.8
	21n15	622	37.3	32n15	731	59.2
	21n30	689	42.8	32n30	545	44.5
	21n50	659	36.4	32n50	556	36.6
1000	21	572	9.7	32	404	10.7
	21n05	647	6.2	32n05	783	20.6
	21n10	621	12.3	32n10	386	21.7
	21n15	584	9.4	32n15	753	15.9
	21n30	723	13.4	32n30	406	12.7
	21n50	626	13.5	32n50	583	14.4
1200	21	618	2.8	32	501	6.8
	21n05	783	3	32n05	468	13.9
	21n10	717	11.6	32n10	542	3.5
	21n15	1049	5.3	32n15	585	11.7
	21n30	809	12.8	32n30	605	4.8
	21n50	806	12	32n50	676	1.5
1400	21	623	4.5	32	621	5.7
	21n05	946	5.7	32n05	701	7.8
	21n10	1082	6.1	32n10	767	5
	21n15	1023	6.5	32n15	828	6.1
	21n30	1029	9.6	32n30	915	4.5
	21n50	1157	6.1	32n50	779	6.5
1600	21	744	7.9	32	863	4.4
	21n05	1137	3	32n05	983	6.8
	21n10	1209	3.4	32n10	1549	2.5
	21n15	1474	3.8	32n15	1178	0
	21n30	1792	4.4	32n30	1331	5.5
	21n50	1536	4.1	32n50	1162	0

Los datos de la tabla 8.I nos permiten establecer las tendencias de variación de los parámetros estudiados.

En el caso del tamaño de cristalito promedio se observa que, en general, los cristalitos son de mayor tamaño para las muestras de todas las composiciones de la serie 2:1. Y para las dos series, el tamaño de cristalito aumenta al aumentar la temperatura.

Por otra parte vemos que para una misma temperatura y tanto en la serie 2:1 como en la serie 3:2, la adición de níquel favorece que el tamaño promedio de cristalito sea mayor que el observado en la mullita no dopada, pero al comparar los valores de dicho parámetro al aumentar progresivamente el contenido de dopante vemos que no varía significativamente. Esto podría estar indicando que una vez superado el límite de solubilidad (en el capítulo anterior se estimó que correspondía a un valor de composición, x , entre 0.005 y 0.010) el Ni que queda en el medio de reacción no da lugar a una disminución de la viscosidad de la fase líquida generada a altas temperaturas y en consecuencia el crecimiento de los cristalitos no está favorecido.

En el caso de las microtensiones se observa que son significativas, principalmente, a bajas temperaturas y van disminuyendo al aumentar la temperatura.

Aplicación del método de Warren-Averbach

Mediante la aplicación del método de Warren-Averbach se obtienen los valores de tamaño de cristalito promedio, ϵ_F , y del parámetro de microtensión, RMS, en las direcciones [110] y [001] al analizar simultáneamente varias reflexiones de un mismo orden.

Tabla 8.II: Parámetros microestructurales de las mullitas 2:1 y 3:2 dopadas con níquel obtenidos mediante el método de Warren-Averbach: tamaño de cristalito promedio (ϵ_F), microtensión (RMS para $L = 50 \text{ \AA}$) [- indica que estas muestras no pudieron ser tratadas mediante el método aplicado].

T ^a (° C)	Serie 2:1	Dirección [110]		Dirección [001]		Serie 3:2	Dirección [110]		Dirección [001]	
		ϵ_F (Å)	RMS (10 ⁻⁴)	ϵ_F (Å)	RMS (10 ⁻⁴)		ϵ_F (Å)	RMS (10 ⁻⁴)	ϵ_F (Å)	RMS (10 ⁻⁴)
900	21	316	0	789	26	32	271	0	349	27.3
	21n05	487	14.37	486	-	32n05	285	14.02	310	-
	21n10	514	14.64	357	-	32n10	356	0.24	196	-
	21n15	503	16.33	272	-	32n15	649	13.56	-	-
	21n30	459	17.30	299	-	32n30	339	15.90	255	-
	21n50	604	17.19	383	11.73	32n50	299	16.43	295	-
1000	21	426	0	627	12.3	32	240	0	324	9.8
	21n05	364	3.391	677	6.41	32n05	-	-	-	-
	21n10	368	5.319	511	7.18	32n10	230	10.04	359	10.01
	21n15	333	7.307	444	7.70	32n15	221	10.92	269	12.26
	21n30	374	9.72	398	9.413	32n30	234	7.78	342	8.16
	21n50	367	7.037	512	8.02	32n50	239	8.53	261	12.71
1200	21	391	0	640	12.2	32	312	0	469	8.8
	21n05	406	0	612	3.596	32n05	318	6.74	348	6.21
	21n10	423	3.405	774	5.26	32n10	297	1.884	458	4.79
	21n15	435	4.186	575	4.42	32n15	348	6.96	457	5.18
	21n30	413	4.69	559	4.71	32n30	371	0	392	4.658
	21n50	449	4.815	1132	5.34	32n50	257	5.85	402	3.841
1400	21	295	0	650	9.1	32	430	0	749	10.9
	21n05	591	3.937	845	3.47	32n05	455	6.18	575	5.93
	21n10	603	3.852	1121	4.55	32n10	479	6.72	713	5.17
	21n15	605	4.367	1244	4.38	32n15	469	5.828	831	5.03
	21n30	597	1.168	1328	4.78	32n30	481	2.271	973	4.43
	21n50	613	3.278	905	4.301	32n50	450	6.084	689	5.44
1600	21	560	0	895	2.6	32	520	5.8	701	6.1
	21n05	649	0	1197	4.76	32n05	811	0	2821	3.922
	21n10	740	0	1037	4.13	32n10	912	0	1130	2.809
	21n15	939	2.793	1402	4.38	32n15	373	0	958	0
	21n30	-	-	1179	4.10	32n30	1094	0	2712	4.07
	21n50	700	0	944	3.75	32n50	-	-	-	-

Los resultados obtenidos mediante el método de Warren-Averbach (tabla 8.II) permiten corroborar la evolución general de los parámetros obtenida mediante los métodos simplificados.

Respecto a los valores de las microtensiones, disminuyen al aumentar la temperatura siendo los valores más grandes los correspondientes a las temperaturas más bajas, especialmente a 900°C.

En el caso del tamaño de cristalito, los mayores tamaños corresponden a la serie de mullitas 2:1 aunque cuando se alcanzan los 1600°C parece que los valores se hacen similares. También se observa que tanto en la serie de mullitas 2:1 como 3:2 el tamaño de cristalito va aumentando con la temperatura.

Además se puede observar que, en general, la presencia de óxido de níquel favorece que el tamaño de cristalito sea mayor en comparación con la mullita no dopada. Sin embargo adiciones de contenidos de níquel superiores al límite de solubilidad no favorecen que el tamaño de cristalito aumente. A elevadas temperaturas, este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que el níquel no favorece una disminución de viscosidad, por lo que el transporte de masa no se verá facilitado y el exceso de níquel en el medio no favorecerá el crecimiento cristalino de mullita.

Las curvas de distribución de los tamaños de cristalito que se pueden obtener mediante el método de Warren-Averbach se muestran a continuación. Se observan ligeras diferencias entre la serie 2:1 y 3:2 cuando el tratamiento térmico es a baja temperatura, 900°C (figura 8.2). En las dos series se obtienen dos fracciones de cristalitos. La primera fracción corresponde a una mullita rica en sílice denominada mullita secundaria y la segunda fracción corresponde a una mullita más rica en alúmina, denominada mullita primaria. Y, en general, en el caso de la serie 2:1 es más

abundante la segunda fracción y en la serie 3:2 es más abundante la primera fracción.

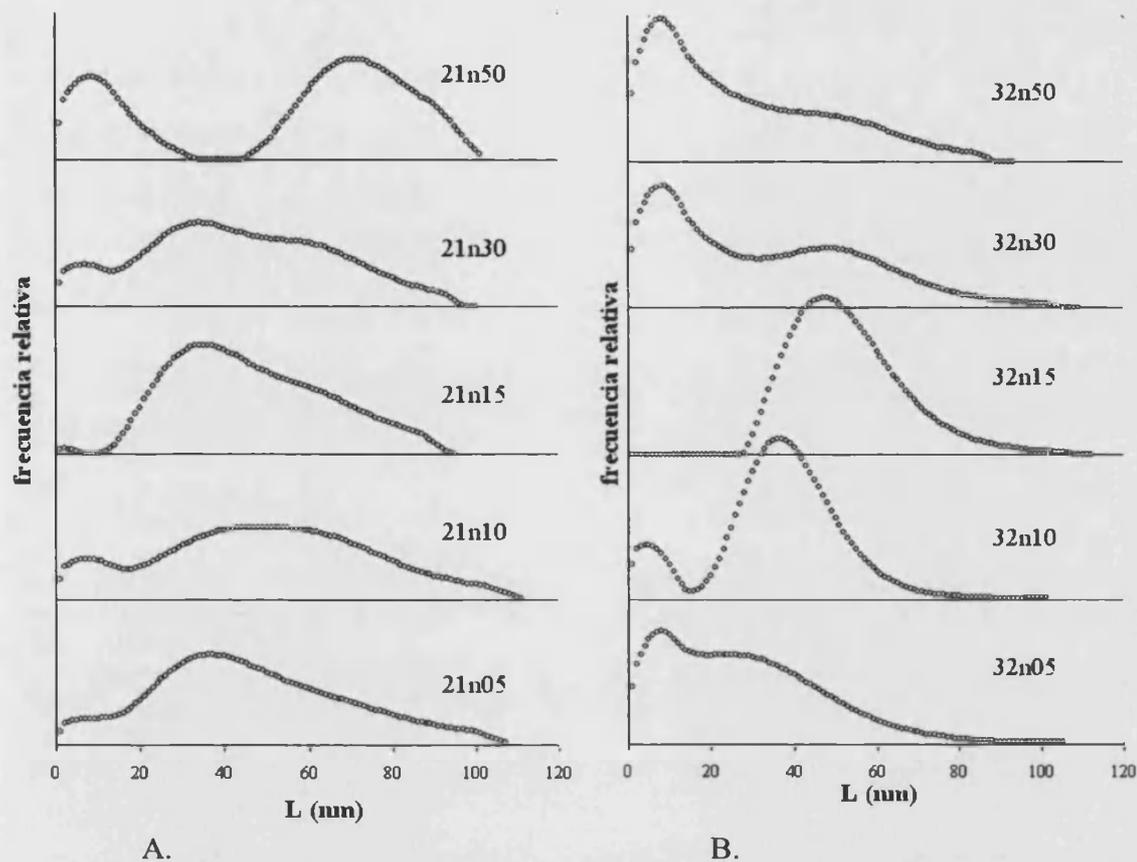


Figura 8.2: Distribución de tamaños de cristalito para muestras con distintos contenidos de NiO y tratadas térmicamente a 900°C. Figura A. Serie de mullitas 2:1. Figura B. Serie de mullitas 3:2. (O representa la distribución en la dirección [110]).

En el caso del tratamiento a mayores temperaturas, 1200 y 1400°C, se observa que la evolución de las curvas es más evidente para la dirección [001] (figura 8.3). Vemos que las muestras 32n10, 32n15 y 32n30 tratadas a 1400°C presentan una discontinuidad similar a la que se observaba en algunas muestras que contenían TiO₂ (figura 6.4 del capítulo de 6 de esta tesis). Sin embargo, así como en el caso del óxido de titanio había una

correspondencia entre las muestras que presentaban una discontinuidad con las muestras que presentaban una mayor microtensión, en el caso del óxido de níquel no es posible establecer este tipo de relación.

Mediante las curvas de distribución de los tamaños de cristalito no es posible extraer una información más completa sobre este sistema, posiblemente porque los contenidos nominales de NiO en las muestras de mullita son muy bajos.

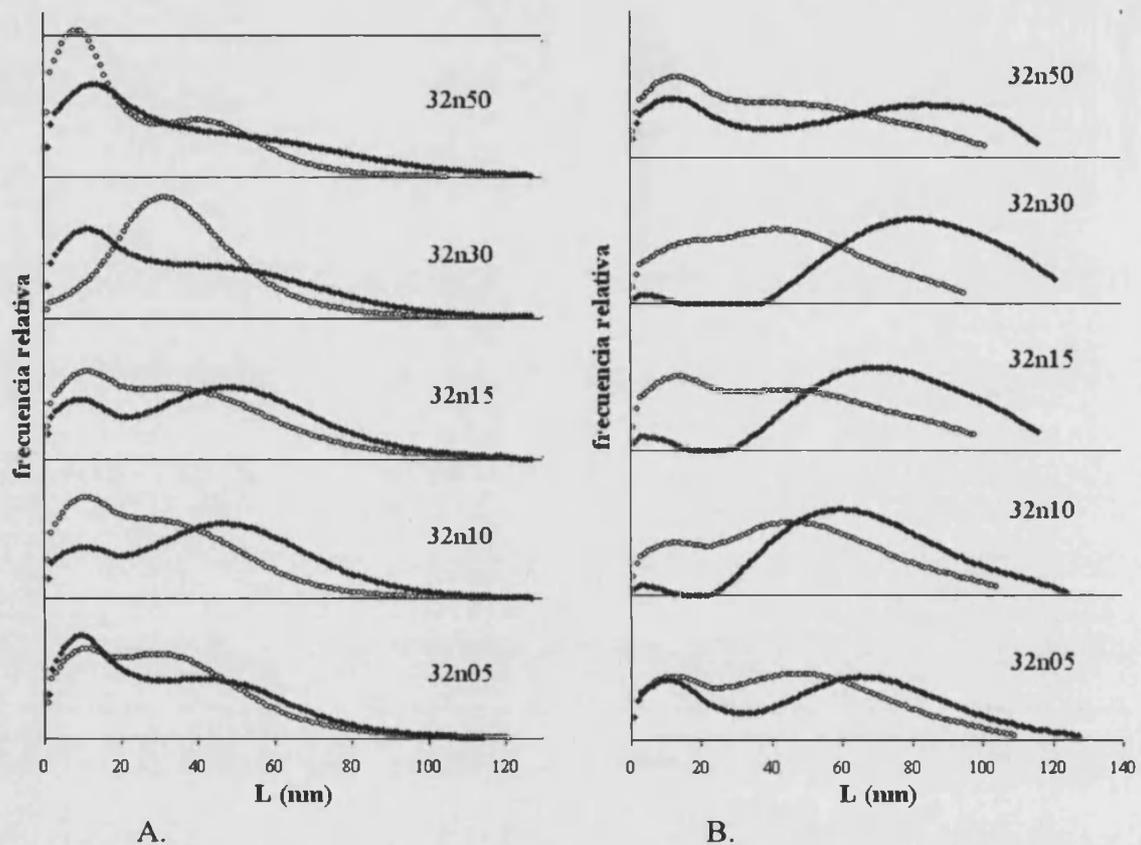


Figura 8.3: Distribución de tamaños de cristalito para la serie 3:2 con distintos contenidos de NiO. Figura A. Tratadas térmicamente a 1200°C. Figura B. Tratadas térmicamente a 1400°C. (○ representa la distribución en la dirección [110] y ◇ en la dirección [001]).

En el caso de las muestras de la serie 2:1 ocurren efectos similares por lo que no se presentan las correspondientes gráficas.

8.3.2. Caracterización microestructural de las muestras dopadas con NiO mediante técnicas de microscopía electrónica

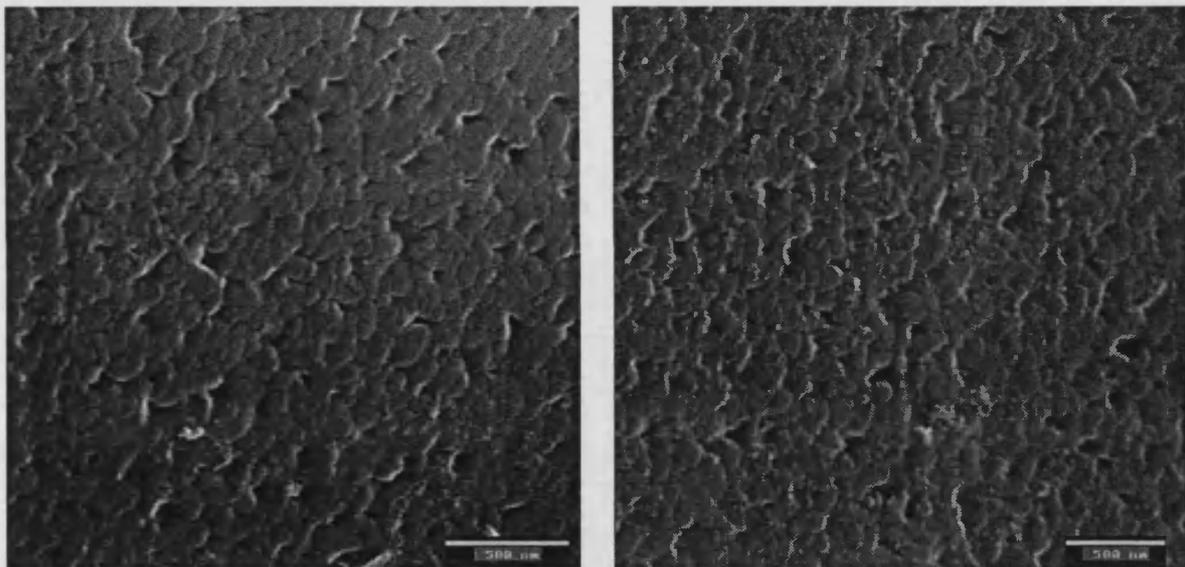
El estudio de las muestras dopadas con NiO mediante técnicas de microscopía electrónica nos permitirá completar los resultados obtenidos mediante los métodos de análisis de perfil. El interés radica en conocer qué factores, temperatura y/o contenido nominal de NiO, influyen en la morfología y tamaño de los granos de mullita.

Cuando la temperatura del tratamiento térmico es lo suficientemente elevada la morfología que se observa a través del microscopio electrónico de barrido corresponde a los granos de mullita, posiblemente formados mediante un proceso de coalescencia de los nanocristales. Es lo que se observa en las micrografías tomadas a partir de los 1200°C (figuras 8.4, 8.5 y 8.6).

Recordemos que el método de síntesis de mullita utilizado a lo largo de este trabajo ha consistido en la obtención de un precursor de mullita a partir de un gel monofásico. Obtenido el precursor, éste se trata térmicamente de manera que la mullita comienza a formarse a partir de 980°C [42]. El crecimiento de estos cristales de mullita nucleados se producirá cuando la temperatura sea lo suficientemente elevada para que se genere fase líquida en el medio de reacción. A temperaturas elevadas, la microestructura final de la mullita consistirá en granos cuya morfología y tamaño dependerán de la naturaleza de dicha fase líquida. Así la utilización de aditivos que puedan modificar las propiedades, por ejemplo la viscosidad,

de la fase líquida condicionarán las características de la microestructura final de la muestra.

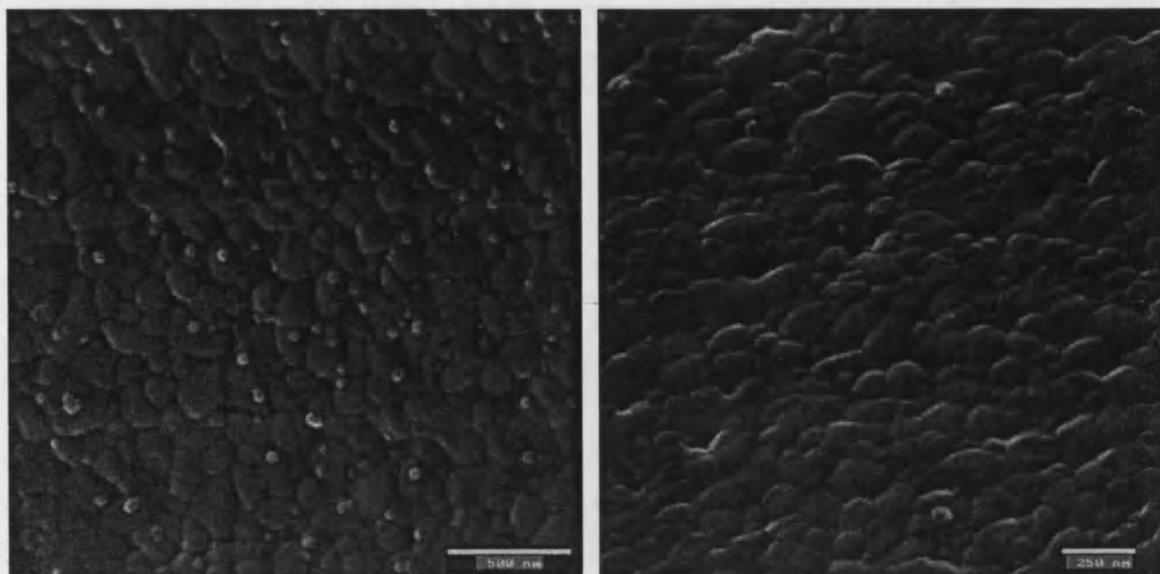
En el capítulo 6 de la presente tesis, se vio que la adición de TiO_2 en cantidades superiores al límite de solubilidad favorecía la disminución de la viscosidad de la fase líquida formada a partir de 1400°C en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y, en consecuencia, se formaban granos anisotrópicos de mullita. Pero el caso de NiO es completamente distinto. Este catión, añadido en exceso, no modifica de forma significativa la viscosidad de la fase líquida y, por tanto, la microestructura de la mullita conteniendo níquel consiste en granos de forma equiaxial. Esta morfología se puede identificar en las imágenes de SEM correspondientes a las temperaturas comprendidas entre los 1200 y los 1600°C .



A.

B.

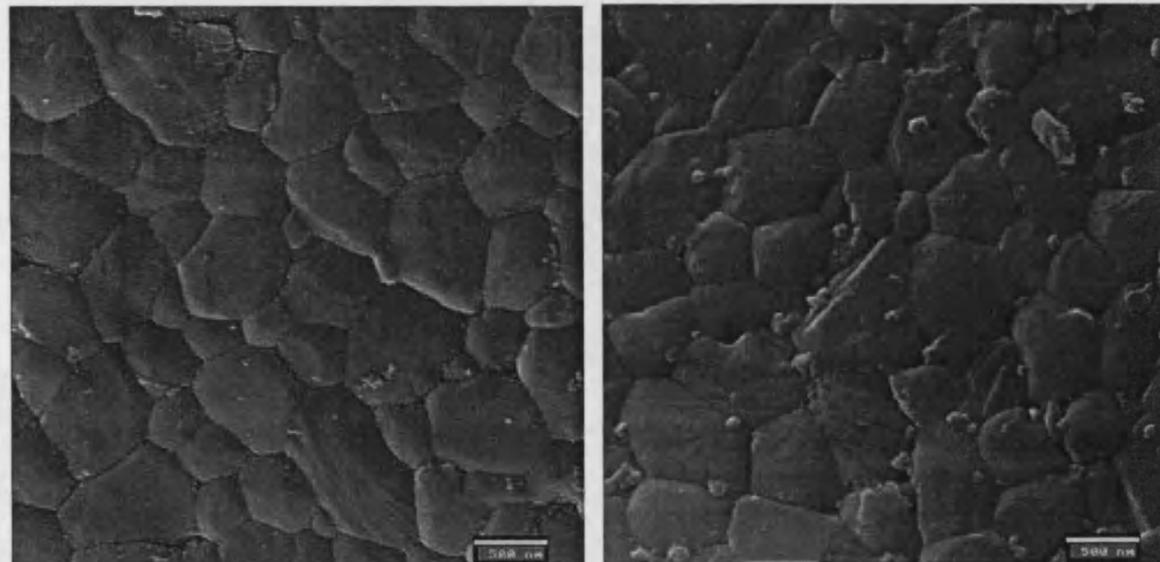
Figura 8.4: Imágenes de SEM de muestras dopadas con NiO tratadas a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. A. muestra 21n15 (barra = 500 nm). B. muestra 21n50 (barra = 500 nm).



A.

B.

Figura 8.5: Imágenes de SEM de muestras dopadas con NiO tratadas a 1400°C/2h. A. muestra 21n15 (barra = 500 nm). B. muestra 21n50 (barra = 250 nm).



A.

B.

Figura 8.6: Imágenes de SEM de muestras dopadas con NiO tratadas a 1600°C/2h. A. muestra 21n15 (barra = 500 nm). B. muestra 21n50 (barra = 500 nm).

Las micrografías que se han elegido corresponden a dos composiciones de NiO, $x = 0.015$ y 0.050 , superiores al límite de solubilidad; y se han elegido tres tratamientos térmicos, 1200, 1400 y 1600°C, para ver de qué factores depende el tamaño de grano.

Si comparamos el tamaño de los granos equiaxiales formados a cada una de las temperaturas estudiadas veremos que va aumentando a medida que aumenta la temperatura. Podemos estimar que a 1200°C tenemos granos de un tamaño promedio aproximado de 200 nm, a 1400°C de 250 nm y a 1600°C de 900 nm. Por tanto la temperatura es un factor que favorece el crecimiento de los granos equiaxiales de mullita ya que, independientemente de la adición de dopantes, a medida que aumenta la temperatura se genera progresivamente fase líquida en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En el capítulo 4 del presente trabajo vimos que las mullitas no dopadas desarrollaban a 1600°C una microestructura que consistía en granos equiaxiales de tamaño entre 500 y 700 nm. En presencia de NiO los granos han alcanzado un tamaño entre 800 nm y 1 μm . Por tanto la adición de níquel favorece que se desarrollen granos de mullita de mayor tamaño. Sin embargo si, para una misma temperatura, comparamos el efecto que tiene la adición de distintos contenidos de NiO veremos que contenidos superiores al límite de solubilidad no favorecen un mayor crecimiento de los granos debido, posiblemente, a que el níquel no modifica la viscosidad de la fase líquida generada a elevadas temperaturas.

Es decir que, en general, la adición de NiO favorece que el tamaño de los granos de mullita sea mayor que en la mullita no dopada. Pero contenidos de NiO superiores al límite de solubilidad no afectan a la viscosidad de la fase líquida y en consecuencia los granos observados para

un valor de x de 0.050 no son de mayor tamaño que los observados para una composición de 0.015. Si que se observa un crecimiento de los granos de mullita al aumentar la temperatura pero este efecto es independiente de la adición de dopantes ya que una característica propia del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es generar fase líquida a temperaturas superiores a 1400°C .

Estos resultados microestructurales confirman las conclusiones observadas aplicando los métodos de análisis de perfil en los que, a nivel de cristalito, se observaban las mismas tendencias.

8.4 CONCLUSIONES

Se ha realizado la caracterización microestructural de las mullitas de composición nominal 2:1 y 3:2 con contenidos crecientes de níquel.

La estimación del tamaño de cristalito y las microtensiones de las muestras tratadas a temperatura desde 900°C a 1600°C mediante los métodos de análisis de perfil nos permiten establecer que, en general, la incorporación de Ni^{2+} en la red de mullita da lugar a un aumento de tamaño de cristalito respecto al tamaño de la mullita no dopada. Cuando el contenido de NiO es mayor al límite de solubilidad, el níquel que no llega a incorporarse en la red y queda en el medio de reacción no influye sobre las características de la fase líquida generada a elevadas temperaturas. En consecuencia, para una misma temperatura, el tamaño de cristalito es similar aunque vayamos aumentando el contenido de níquel.

Por otro lado, al aumentar la temperatura si que se observa un aumento del tamaño de cristalito, independiente del contenido de NiO,

debido a que a elevadas temperaturas, a partir de 1400°C, se genera fase líquida en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Estas mismas tendencias se han observado en la microestructura de las muestras tratadas a temperaturas superiores a 1200°C. La microscopía electrónica de barrido nos ha permitido obtener la información referente a la morfología y el tamaño de los granos de mullita en función de la temperatura del tratamiento térmico y el contenido de níquel. Se ha observado que la adición de óxido de níquel como dopante da lugar a granos de mullita de forma aproximadamente equiaxial debido a que es un catión que no influye en la viscosidad de la fase líquida generada a elevadas temperaturas y que por tanto no favorece un crecimiento anisotrópico. La adición de NiO da lugar a un aumento del tamaño de grano si comparamos las muestras con las mullitas no dopadas; pero, para una misma temperatura, la adición de contenidos de níquel superiores al límite de solubilidad no favorece un crecimiento significativo de los granos de mullita. Solamente se produce crecimiento de los granos de mullita al aumentar la temperatura. Pero éste es un efecto independiente de la presencia de dopante y únicamente está asociado a la generación de fase líquida que tiene lugar en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

CAPÍTULO 9

PORCELANAS ELÉCTRICAS

Las porcelanas eléctricas son materiales cerámicos tecnológicos cuyas propiedades y aplicaciones son dependientes de la cantidad relativa de fase mullita en el producto final. En este capítulo se estudiará el efecto del TiO_2 en la formación de la mullita y en las propiedades mecánicas de las porcelanas aluminosas.

9.1 INTRODUCCIÓN

Sus propiedades eléctricas y sus excelentes propiedades mecánicas a elevadas temperaturas hacen de la mullita un componente esencial de las porcelanas eléctricas. Estos materiales cerámicos se utilizan como aislantes eléctricos y juegan un papel muy importante en la distribución y la transformación de la energía eléctrica. Aunque comúnmente son consideradas como materiales cerámicos tradicionales, los altos requerimientos técnicos que se exigen de las porcelanas eléctricas las convierten en materiales de alta tecnología. Las dos principales propiedades que deben cumplir este tipo de porcelanas son: alta resistencia mecánica y una baja pérdida dieléctrica [101].

Actualmente la mejora de las propiedades mecánicas de las porcelanas eléctricas es todavía materia de interés. Las propiedades mecánicas de un material dependen directamente de sus características microestructurales, como son cantidad, tamaño, distribución de tamaño y forma de las fases constituyentes. La transformación de la mezcla de las materias primas (caolín, feldespato, alúmina y pequeñas cantidades de cuarzo) hasta la microestructura final de la porcelana es un proceso conocido [102] y da lugar a un material formado por alúmina, mullita y cuarzo residual en una matriz vítrea [103, 104]. Diversos estudios indican que para optimizar las propiedades mecánicas de los aislantes cerámicos de alto voltaje deben contener altos contenidos de corindón y escaso contenido de cuarzo residual [101, 105]. Por ello se desarrollaron porcelanas eléctricas con una composición inicial más rica en alúmina y empezaron a distinguirse las porcelanas siliciosas y las porcelanas aluminosas.

En las porcelanas eléctricas se generan dos tipos de mullita en diferentes etapas del procesado térmico, los cuales presentan una morfología y composición características. La mullita primaria se genera a partir de restos arcillosos, por la transformación de una fase con estructura tipo espinela generada a partir del metacaolín y la mullita secundaria cristaliza a partir del fundido que proviene del feldespato, por reacción entre restos arcillosos y feldespáticos a una temperatura aproximada de 1200°C [2, 103, 104, 106]. La mullita primaria es una fase escamosa y de forma cuboidal con pequeño tamaño de partícula (menor a 0.5 μm), su composición es próxima a $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ y se forma a partir de los restos arcillosos que son ricos en sílice los cuales son particularmente viscosos por lo que el transporte de materia para el crecimiento de los cristales está limitado y de ahí su pequeño tamaño. La mullita secundaria está constituida por cristales con forma de aguja de tamaño mayor a 1 μm con composición próxima a $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ [107]. Iqbal and Lee [2] hicieron una distinción entre dos tipos de mullitas secundarias. La mullita secundaria tipo II con una morfología granular y de tamaño menor que la mullita secundaria tipo III, de tipo acicular y elongada. Estos autores explicaron que las diferencias en la morfología de las mullitas secundarias se debían a diferencias en la viscosidad del área local donde se generaban. Cuanto menor es la viscosidad del medio mayor es el transporte de masa y en consecuencia se puede generar una mullita más alargada. Adicionalmente se genera en las porcelanas aluminosas un tipo de mullita, denominada mullita terciaria, que se forma en los límites de los granos de corindón por la disolución y posterior precipitación de alúmina en una matriz rica en sílice.

Una de las hipótesis para mejorar las propiedades mecánicas de las porcelanas aluminosas se basa en la generación de grandes cantidades de mullita secundaria, de morfología acicular y pequeño diámetro, que presenten una disposición entrecruzada de los cristales [107]. Para favorecer la generación de este tipo de microestructura y mejorar las propiedades finales del material se han utilizado diferentes aditivos en pequeñas cantidades que favorecen la disminución de la temperatura de cocción [108-113]. La función de los aditivos consiste en facilitar la nucleación de la mullita acicular en la interfase generada entre los restos arcillosos y la fase vítrea generada por la fusión del feldespato, y el posterior crecimiento de esos cristales de mullita en el propio feldespato fundido. Por tanto estos aditivos tienen el papel esencial de ser agentes nucleantes para la cristalización de mullita acicular. En este sentido, el óxido de titanio ha sido ampliamente utilizado como aditivo en numerosos sistemas vítreos ya que favorece el crecimiento controlado de ciertas fases de interés [114-117] y también se emplea como agente nucleante en la cristalización de diversas fases cristalinas a partir de geles precursores [76, 77, 125]. Adicionalmente en los capítulos 5 y 6 de esta tesis se hace un estudio de la influencia de TiO_2 en geles monofásicos de mullita. Sin embargo no existe en la bibliografía información detallada respecto al efecto que tiene el TiO_2 en la microestructura y las propiedades mecánicas de las porcelanas aluminosas.

En este capítulo se pretende estudiar el papel del óxido de titanio utilizado como aditivo en la formación de mullita secundaria en piezas reales de porcelana aluminosa utilizadas como aislantes eléctricos. Para ello se han preparado y caracterizado muestras de porcelana aluminosa conteniendo cantidades crecientes de este aditivo. Adicionalmente se ha intentado

establecer si existe relación entre las propiedades mecánicas del material y la generación de un mayor contenido de mullita secundaria.

9.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

9.2.1. Preparación de las muestras

Se ha preparado una porcelana aluminosa que se ha utilizado como muestra de referencia, llamada AP0, y a partir de su composición se han preparado muestras de porcelana conteniendo cantidades variables de TiO₂ como aditivo. El óxido de titanio se ha adicionado como rutilo. Las muestras se han llamado AP2, AP4, AP6 y AP8 haciendo referencia a que se ha adicionado 2, 4, 6 y 8% de TiO₂ respectivamente. La composición de las muestra se detalla en la tabla 9.I.

Tabla 9.I: Composición de las muestras de porcelana eléctrica.

MATERIAS PRIMAS	MUESTRAS				
	AP0	AP2	AP4	AP6	AP8
Arcilla "Ball Clay"	35.5	34.8	34.1	33.4	32.7
Arcilla "China Clay"	14.5	14.2	13.9	13.6	13.3
Feldespató Potásico	19.0	18.6	18.2	17.9	17.5
Cuarzo	5.0	4.9	4.8	4.7	4.6
Alúmina	26.0	25.5	25.0	24.4	23.9
Rutilo	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0

Cada una de las muestras se ha preparado dispersando las materias primas en una suspensión acuosa. A continuación se ha eliminado el agua utilizando un filtro-prensa y las pastas resultantes han sido extrusionadas en barras cilíndricas de longitud 10 cm y 1 cm de diámetro. Después del secado,

se han tratado térmicamente en un horno a 1300°C simulando un tratamiento térmico utilizado en la industria.

9.2.2. Técnicas experimentales de caracterización

- Análisis térmico diferencial

Los registros de ATD se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer modelo Pyris Diamond TG/DTA. Las muestras se trataron térmicamente en el intervalo 100-1300°C, en atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Los experimentos se realizaron en crisol de platino.

- Difracción de Rayos X de polvo

Los difractogramas de rayos X de polvo se obtuvieron en un equipo Siemens modelo D-5000 con monocromador de grafito trabajando a 30 mA y 40 KV. Se utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$. Los registros de rutina se realizaron con técnica de barrido con un programa en el intervalo 15-65°(2 θ) acumulando señal durante 3 segundos cada 0.08°. Las muestras se prepararon espolvoreadas, formando una fina capa de polvo, sobre un portamuestras de vidrio con vaselina.

Para la determinación cuantitativa de fases presentes en la microestructura final de la porcelana aluminosa se aplicó el método Rietveld. Como patrón interno se utilizó un 20% de ZnO. Los registros de rayos X se obtuvieron mediante técnica de barrido con un programa en el intervalo 8-100°(2 θ) acumulando señal durante 10 segundos cada 0.02°. El análisis de los difractogramas se llevó a cabo con el programa Fullprof98 [118] disponible en el software Winplotr [119]. Se realizó el afinamiento de los parámetros: factor de escala, corrección de desplazamiento del cero del

detector, parámetros de la celda unidad utilizando la función pseudo-Voigt y el factor de temperatura. Los parámetros estructurales y las posiciones atómicas de mullita [20], cuarzo [120], alúmina [121], rutilo [122] y zincita [123] se tomaron de la bibliografía.

- Microscopía electrónica de barrido, SEM

La microestructura de las muestras de porcelana se ha observado con un microscopio de emisión de campo Hitachi S-4100, trabajando a 30 kV. Las observaciones se han realizado sobre muestras atacadas con HF 20% vol. durante 3 minutos. Las muestras se han colocado sobre portamuestras de aluminio y se han recubierto de una fina capa de oro/paladio para favorecer la conductividad de los electrones en la superficie de la muestra.

- Medidas de resistencia mecánica

Las medidas de resistencia mecánica de las porcelanas tratadas térmicamente se han llevado a cabo con una máquina modelo 5500R que aplica un test de carga de flexión en tres puntos. La carga aplicada ha sido 20 Kg/s en probetas cilíndricas de longitud 10 cm y 1 cm de diámetro. Los resultados que se presentan para cada una de las muestras son el promedio de 20 medidas realizadas sobre 20 piezas independientes.

- Medidas de densidad aparente

La densidad aparente de las muestras cocidas ha sido determinada aplicando el método de desplazamiento de líquido basado en el principio de Arquímedes según el cual "todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical hacia arriba igual al peso del fluido desalojado". En la práctica el método se basa en la idea de que el volumen de sólido será igual al volumen de líquido que desaloja. Ya que las probetas cilíndricas son de

tamaño considerable no se pueden utilizar los picnómetros disponibles y en su lugar se ha utilizado un instrumento volumétrico de mayor tamaño. La densidad se ha obtenido mediante la expresión:

$$d_s = \frac{m_s d_a}{m_a}$$

siendo,

m_s , la masa de sólido determinada por pesada

d_a , la densidad del líquido que es un dato tabulado

m_a , la masa de líquido desalojado

9.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.3.1. Evolución térmica de las porcelanas aluminosas

Para estudiar las reacciones que tienen lugar durante el tratamiento térmico de las porcelanas aluminosas se han registrado las curvas de ATD tanto para la muestra de referencia como para las muestras que contienen cantidades crecientes de TiO_2 .

Los registros de ATD muestran tres picos. El primero es un pico endotérmico que aparece sobre $100\text{ }^\circ\text{C}$ y que se asocia a la evaporación del agua absorbida por la muestra. El segundo pico situado aproximadamente en $560\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde al efecto endotérmico asociado con la deshidroxilación de la caolinita presente en las arcillas. El último es un pico ancho y exotérmico que está centrado alrededor de $985\text{ }^\circ\text{C}$ y se muestra en la figura 9.1. Se asocia a la transformación de la metacaolinita a espinela Al-Si [124], la cual da lugar a la formación de fase mullita a partir de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Esta primera mullita que se forma proviene de los restos arcillosos y aparece

como agregados de pequeños cristales de tamaño menor a $0.5 \mu\text{m}$, se trata de la mullita primaria [2, 106].

En los registros de ATD se observa que únicamente se registran los efectos térmicos correspondientes a las transformaciones de la caolinita a lo largo del tratamiento térmico. Así, no se ha registrado un pico correspondiente a la cristalización de mullita secundaria a partir de los restos de feldespato. Por otro lado se observa que la temperatura a la que se produce cada una de dichas transformaciones de la caolinita es independiente de la cantidad de TiO_2 utilizado como dopante.

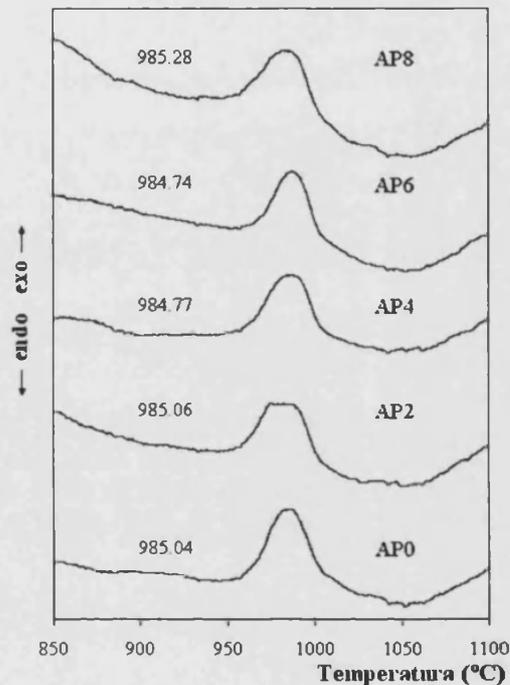


Figura 9.1: ATD de las porcelanas aluminosas con cantidades crecientes de TiO_2 . Se muestra únicamente el intervalo de temperatura correspondiente al tercer pico exotérmico.

Para conocer las fases cristalinas presentes en la composición final de las porcelanas aluminosas se han registrado los difractogramas de RX de

las muestras a una temperatura final de 1300°C después de aplicar un tratamiento térmico que simula las condiciones aplicadas industrialmente (figura 9.2).

La composición final de la porcelana aluminosa está constituida por las fases cristalinas mullita, cuarzo y alúmina. Adicionalmente se detecta la presencia de rutilo en aquellas muestras con un contenido superior al 2% de TiO_2 . Si el óxido de titanio forma disolución sólida con la mullita o se ha disuelto en la fase vítrea no se detectan sus picos de difracción característicos por lo que la presencia de rutilo en estas muestras puede estar indicando que parte del contenido nominal del dopante introducido junto con las materias primas queda como TiO_2 que no ha reaccionado.

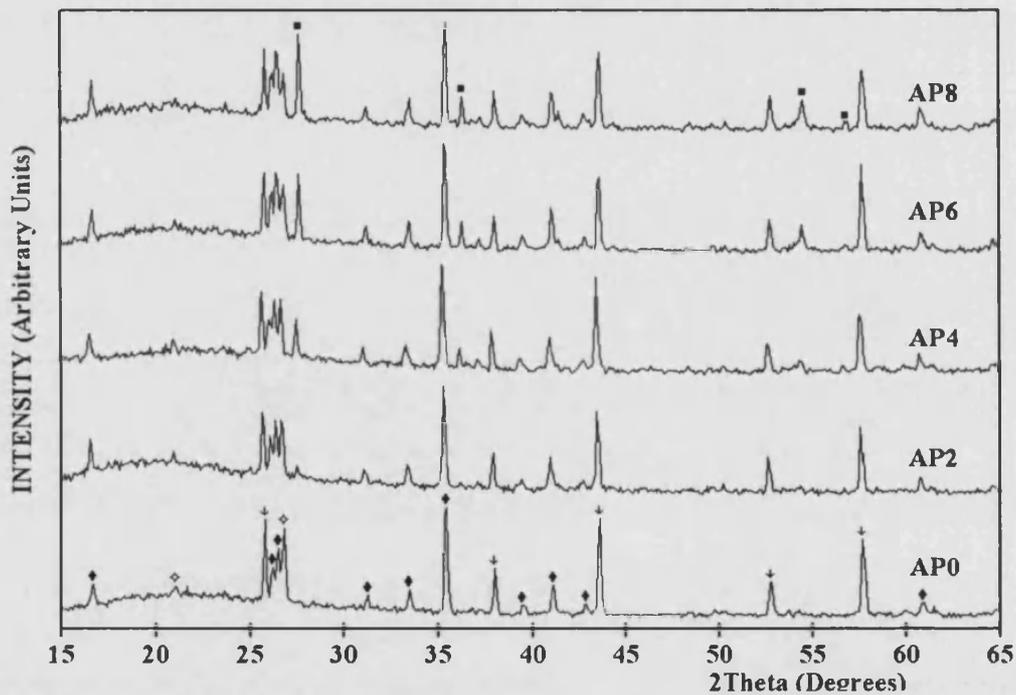


Figura 9.2: Difractogramas de RX de las porcelanas aluminosas con cantidades crecientes de TiO_2 tratadas a 1300°C (♦ es mullita, ↓ es alúmina, ⋄ es cuarzo y ■ es rutilo).

9.3.2. Caracterización microestructural de las porcelanas aluminosas

Para conocer la relación que existe entre la microestructura y las propiedades mecánicas de las porcelanas aluminosas se ha determinado cuantitativamente la cantidad de fases cristalinas presentes en la composición final y se ha examinado la microestructura de cada una de las muestras dopadas: tamaño, distribución de tamaño y forma de las diferentes fases cristalinas. Adicionalmente se ha intentado probar la incorporación de TiO_2 , como Ti^{4+} , en los cristales de mullita secundaria.

Determinación del contenido de las fases cristalinas presentes

El contenido de las fases cristalinas de la composición final de las porcelanas aluminosas conteniendo cantidades crecientes de TiO_2 se ha determinado mediante el método de Rietveld.

El método Rietveld sirve para realizar el afinamiento de una estructura cristalina a partir de datos de difracción de rayos X. El afinamiento consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado. Para hacer el afinamiento se necesitan dos tipos de parámetros. Los parámetros que permiten calcular las intensidades de las diferentes reflexiones para cada una de las fases en la muestra se denominan parámetros atómicos y engloban factores de agitación térmica y factores de ocupación. Por otro lado hay un grupo de parámetros que afectan a todo el difractograma, son los parámetros globales e incluyen el factor de escala del difractograma, parámetros que permiten describir el background, desplazamiento del cero del difractograma, parámetros que describen la forma de los picos, coeficientes que corrigen los efectos de orientación

preferente, parámetros que corrigen la absorción de radiación por parte de la muestra y valores de la celda unidad.

Por tanto, el afinamiento consiste en la optimización de los parámetros atómicos y globales mediante un procedimiento de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste entre el difractograma experimental y el calculado.

Algunas de las aplicaciones del afinamiento de estructuras cristalinas son: análisis cuantitativo de fases cristalinas y cantidad total de fase amorfa en una mezcla compleja, estimación de tamaño y forma de los cristalitos (dominios coherentes de difracción) y estudio de tensiones y estrés residual.

Hay distintos programas que aplican el método Rietveld para el afinamiento de estructuras, en este estudio se ha utilizado el programa *FullProf*. Como lo que nos interesa es la cuantificación de las fases cristalinas y la fase amorfa presentes en las pastas es necesario la introducción de una cantidad conocida de una fase que actúe como patrón. Este patrón debe elegirse considerando que debe ser una fase estable, que tenga picos de difracción intensos y además que éstos no solapen con los picos de difracción propios de las fases cristalinas de la muestra en estudio. En este caso se ha utilizado un 20% de ZnO como patrón.

El difractograma obtenido por el programa a partir de los datos experimentales de rayos X para la porcelana AP2 se muestra en la figura 9.3.

En la figura se representa la intensidad frente al ángulo de difracción 2θ y se comparan el difractograma de los datos experimentales y el determinado por el programa. Debajo de los difractogramas se observan unas líneas verticales que corresponden a las reflexiones $h k l$ permitidas donde deben aparecer los picos de difracción de las fases cristalinas y la representación de la parte inferior corresponde a la diferencia entre el

difractograma observado y el calculado, cuanto menor número de máximos y mínimos tenga esta representación significa que menor es la diferencia entre los difractogramas y por tanto se obtienen unos resultados más exactos.

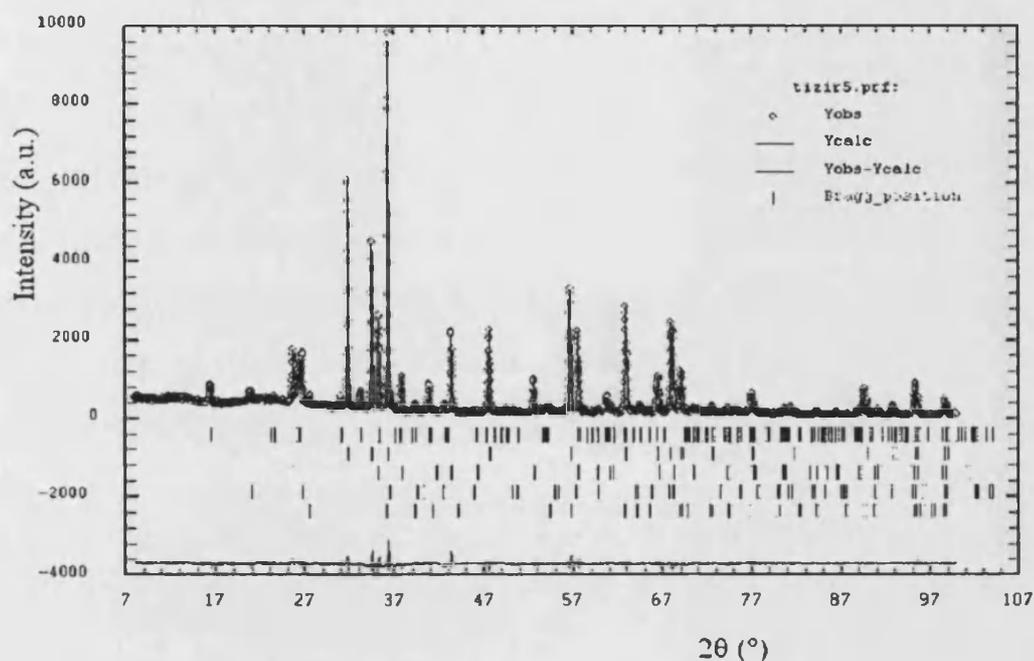


Figura 9.3: Difractograma obtenido por el programa FullProf para la porcelana AP2.

La determinación del contenido de las fases cristalinas para el conjunto de las muestras se detalla en la tabla 9.II.

Los resultados obtenidos indican que la adición de TiO_2 en cantidades crecientes en la composición de la porcelana favorece el aumento del contenido de fase mullita. También se observa que el contenido de cuarzo disminuye ligeramente al aumentar la cantidad de dopante introducido.

El contenido estimado para la fase rutilo en cada una de las muestras dopadas es inferior al contenido nominal que se introducía de esta especie en

la composición inicial de las porcelanas aluminosas. Esta cantidad estimada corresponde al rutilo que no ha reaccionado. Es decir, en la muestra AP6 se estima un 3.7% de rutilo lo que significa que el 2.3% de esta fase estará formando disolución sólida con la mullita o se habrá disuelto en la fase vítrea y en consecuencia sólo una parte del dopante introducido queda libre.

La incorporación del TiO₂ en la estructura de la mullita, utilizando diversos métodos de síntesis, ha sido publicada por diversos autores [71, 82, 125]. Y adicionalmente en el capítulo quinto se estudiaron las disoluciones sólidas de TiO₂ en mullita obtenida a partir de geles monofásicos. Se pudo establecer que el límite de disolución sólida era aproximadamente un 4% en peso de TiO₂ para la mullita 3Al₂O₃.2SiO₂ y un 4.2% en peso para 2Al₂O₃.SiO₂.

Así, todo parece indicar que el TiO₂ tiene un papel efectivo en la cristalización de la fase mullita de las porcelanas aluminosas.

Tabla 9.II. Resultados del análisis cuantitativo (en % en peso) y otros valores obtenidos aplicando el método Rietveld.

	AP0	AP2	AP4	AP6	AP8
Alúmina	25.9±0.5	24.2±0.4	22.2±0.5	21.6±0.4	20.8±0.4
Cuarzo	5.5±0.2	4.6±0.2	2.7±0.2	3.6±0.2	2.9±0.2
Mullita	22.0±0.7	27.0±0.7	25.7±0.8	27.4±0.7	28.9±0.8
Fase vítrea	46.6±0.9	43.4±0.9	47.1±0.9	43.7±0.9	41.4±0.9
Rutilo	0.0	0.7±0.1	2.4±0.2	3.7±0.2	6.1±0.2
R_p (%)	5.61	5.81	6.24	6.27	6.36
R_{wp} (%)	7.48	7.68	8.30	8.09	8.35
R_{wp} (expected)(%)	5.32	5.35	5.37	5.45	5.52
χ²	1.98	2.07	2.39	2.20	2.29

Características morfológicas de las fases cristalinas generadas

Para comprobar el efecto del TiO_2 en las características finales de la porcelana se va a estudiar como influye la presencia de dopante en su microestructura final.

De las fases cristalinas presentes en la microestructura final de la porcelana se va a centrar el estudio en la mullita. En la alúmina no ocurren cambios apreciables durante el tratamiento térmico y los granos de cuarzo sufren una disolución parcial que da lugar a que se produzcan pequeños cambios en el tamaño de dichos granos, pero es un efecto característico de esta fase y no se ve influenciado por la presencia de TiO_2 .

La mullita primaria se genera en los restos arcillosos debido a la transformación de la caolinita. Chaudhuri [74] estudió la influencia de distintos dopantes como inductores de dicha transformación y observó que el TiO_2 no ejercía un efecto significativo en este sentido. Por tanto se deduce que el dopante afectará a las características de la llamada mullita secundaria. Aunque no es posible determinar cuantitativamente el tamaño de las áreas y la densidad de cristales de mullita secundaria debido a la compleja microestructura de la porcelana se ha realizado una comparación cualitativa, utilizando microscopía electrónica, de estas características entre la muestra de referencia y las muestras con contenidos crecientes de TiO_2 .

Las figuras 9.4 y 9.5 corresponden a una visión general representativa de la microestructura de las porcelanas aluminosas AP0, AP2 y AP6 que contienen 0, 2 y 6 % en peso de TiO_2 respectivamente.

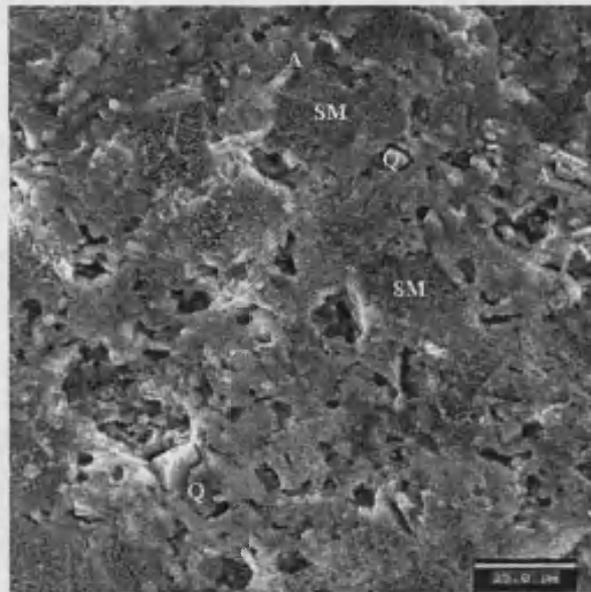
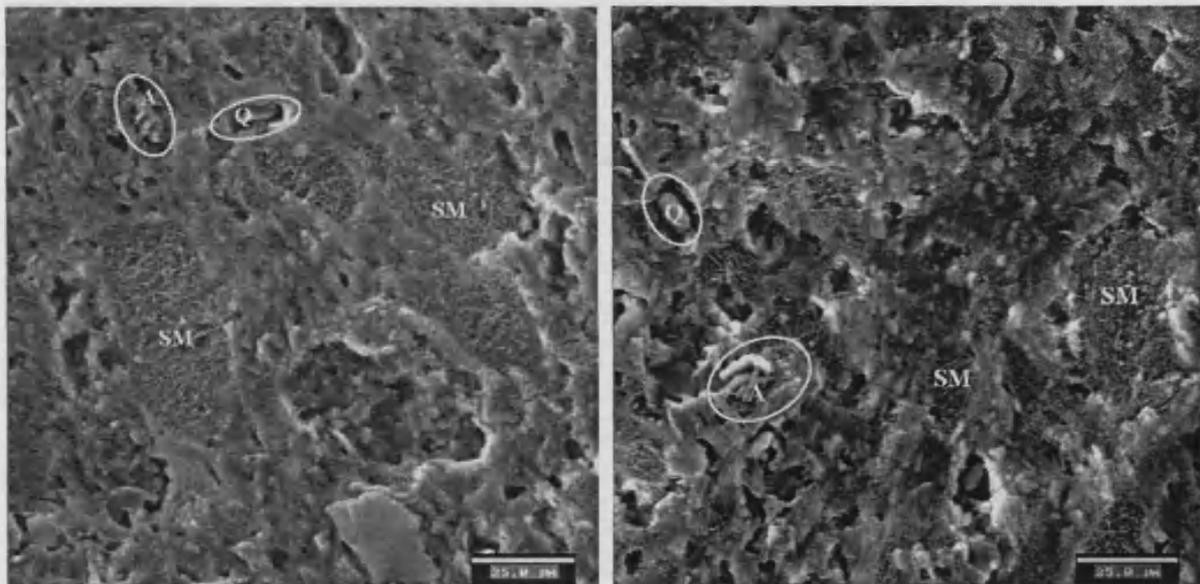


Figura 9.4: Imagen de SEM de la porcelana aluminosa de referencia, AP0 (barra=25 µm)



A.

B.

Figura 9.5: Imágenes de SEM de las porcelanas aluminosas: A. AP2. B.AP6 (barra=25µm)

En estas figuras pueden distinguirse varias zonas que están marcadas con distintos símbolos. “A” hace referencia a partículas de alúmina las cuales suelen aparecer agrupadas en áreas a lo largo de la superficie de fractura del material. “Q” son los granos de cuarzo que presentan un contorno redondeado como consecuencia de su parcial disolución durante el tratamiento térmico. “SM” son las áreas de mullita secundaria formadas por cristales de morfología acicular y elongada de un tamaño mayor a $1\ \mu\text{m}$. Si comparamos el tamaño de estas áreas en cada una de las muestras vemos que es similar para todas ellas. Parece ser que el TiO_2 no ejerce un papel determinante en el tamaño de las áreas de mullita secundaria. Por tanto, el tamaño de estas áreas dependerá directamente de la distribución del tamaño de partícula del feldespato introducido como materia prima.

Queremos conocer ahora si la presencia de TiO_2 influye en la densidad de cristales de mullita secundaria en esas áreas. Para ello nos fijamos en las figuras 9.6 y 9.7, que muestran una magnificación de los cristales de mullita secundaria en las muestras AP0, AP2 y AP6 respectivamente. Se observa que los cristales de mullita secundaria forman una red de cristales entrecruzados más densa en las muestras que contienen TiO_2 que en la muestra utilizada como referencia, lo que parece indicar que la presencia de TiO_2 favorece la generación de cristales de mullita secundaria más largos que los formados en la porcelana no dopada.

La mullita secundaria se forma sobre los 1200°C por reacción entre restos arcillosos y feldespáticos, cuando funden los granos de feldespato [2]. Por tanto, la formación de los cristales de mullita secundaria comienza en el área de contacto entre los cristales de mullita primaria y los granos de feldespato fundidos. Así el papel de TiO_2 puede relacionarse con la

disminución de viscosidad que debe producirse en las áreas de contacto entre los restos arcillosos, los granos fundidos de feldespato y las partículas de TiO_2 , y en consecuencia, se ve favorecida la nucleación de cristales de mullita secundaria. Además una vez nucleados esos cristales también está favorecido su crecimiento debido a esa menor viscosidad que presenta el feldespato fundido. En consecuencia, en presencia de TiO_2 se generan cristales entrecruzados de mullita secundaria más largos.

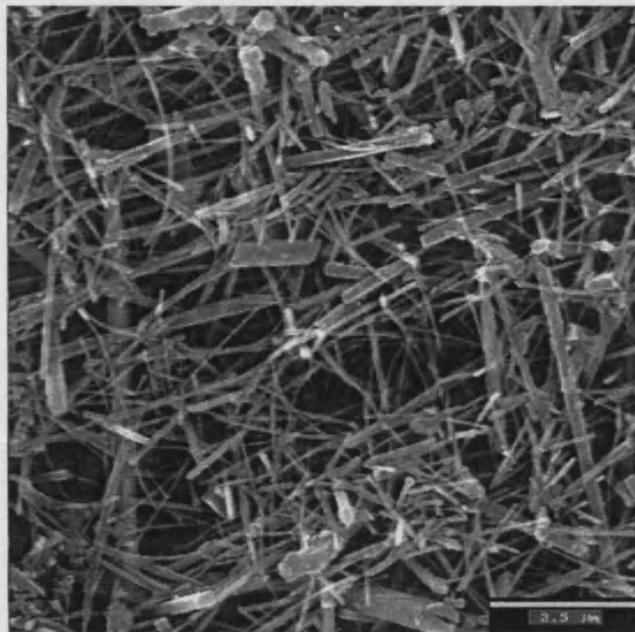
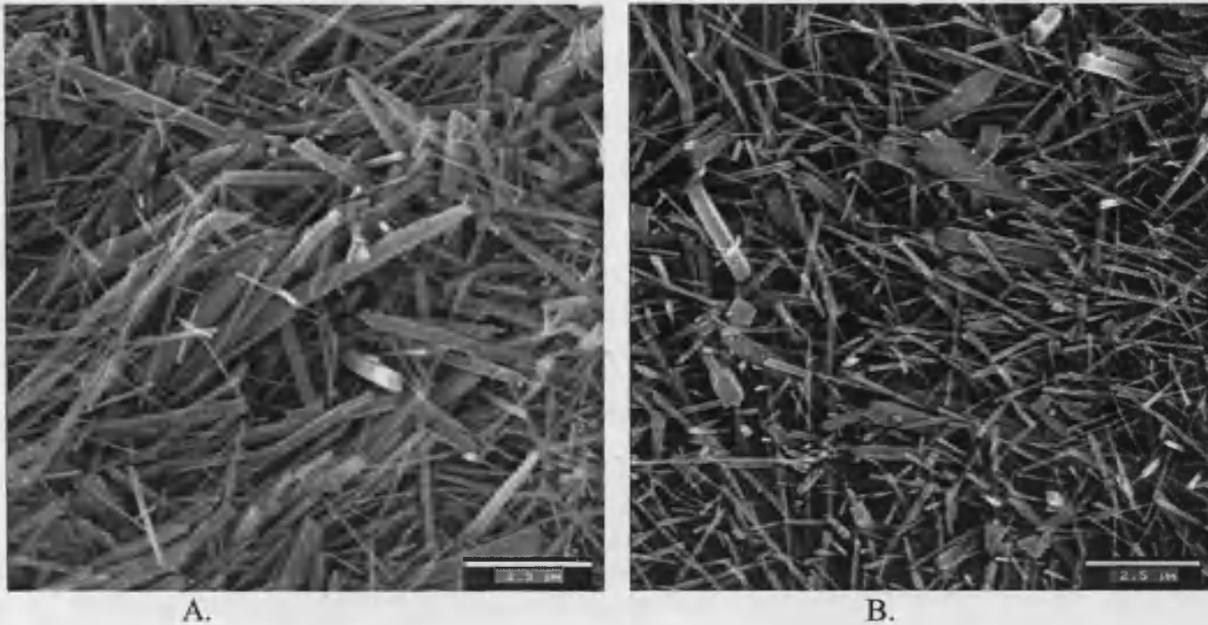


Figura 9.6: Imagen de SEM de la mullita secundaria de la muestra AP0 (barra=2.5 μm)

En las figuras 9.6 y 9.7 también se puede observar las características de los dos tipos de mullita secundaria generados cuando se emplea TiO_2 como mineralizador.



A.

B.

Figura 9.7: Imágenes de SEM de la mullita secundaria de las muestras: A. AP2. B.AP6 (barra=2.5 μ m)

En general tanto la mullita secundaria tipo II como la tipo III están formadas por cristales con forma de aguja de tamaño mayor a 1 μ m pero se diferencian en su longitud y espesor, siendo la mullita tipo III más gruesa y elongada. En nuestro caso, los cristales de mullita tienen una longitud mayor a 7.5 μ m y el espesor de la tipo III es superior a 0.8 μ m. A partir de la comparación de las micrografías se puede distinguir que la presencia de TiO₂ favorece la formación de mullita secundaria en la porcelana aluminosa: tanto el tamaño como el número (densidad de cristales) ha aumentado.

Hong and Messing [76, 77] obtuvieron unos resultados similares cuando introdujeron TiO₂ como dopante en geles difásicos precursores de mullita. Observaron que adiciones de TiO₂ de hasta un 5% en peso favorecían el crecimiento anisotrópico de los cristales de mullita y que el tamaño de dichos cristales era mayor que en las muestras sin dopar. Como la técnica de preparación utilizada por estos autores no alcanza una elevada

homogeneidad química la reactividad del sistema no es muy alta y en consecuencia una gran cantidad de TiO_2 no se incorpora en la estructura de la mullita y permanece sin reaccionar en el medio dando lugar a una disminución de la viscosidad de la fase vítrea lo que facilita el crecimiento de los cristales de mullita. Este mismo comportamiento es el que se produce en las porcelanas aluminosas al adicionar óxido de titanio. Como los granos de TiO_2 no reaccionan con la mullita primaria permanecen sin reaccionar hasta aproximadamente 1200°C , que es la temperatura a la cual el feldespato funde. A esta temperatura parte del dopante se disuelve en la fase vítrea generada a partir de los granos de feldespato y en consecuencia la viscosidad del medio disminuye. La mullita secundaria es nucleada en la interfase entre la fase vítrea y la superficie externa de los restos de arcilla (donde se ha generado la mullita primaria) y, posteriormente a esa nucleación, se produce el crecimiento de la mullita secundaria hacia el interior de los granos de feldespato fundidos.

9.3.3. Relación entre la microestructura y la resistencia de las porcelanas aluminosas

Se han estimado las propiedades mecánicas de las porcelanas aluminosas con contenidos crecientes de TiO_2 a través de la medida de la resistencia mecánica y la densidad aparente. La representación gráfica de los resultados obtenidos se observa en la figura 9.8.

La adición de óxido de titanio favorece el aumento de la densidad en todas las muestras respecto a la muestra de referencia. En el caso de la resistencia mecánica se produce un aumento para pequeñas adiciones de dopante, para un contenido de un 2% en peso, y para contenidos mayores de

TiO₂ puede considerarse que el valor se mantiene prácticamente constante. Estos resultados pueden estar relacionados con el incremento del contenido de mullita y además las características de la mullita secundaria tipo II y tipo III generadas pueden favorecer unas propiedades mecánicas óptimas. Como se puede observar comparando las figuras 9.7A. y 9.7B., los cristales de mullita secundaria más homogéneos en tamaño y forma se han generado en la muestra con menor contenido en TiO₂ (2% en peso) mientras que para mayores contenidos de mineralizador, como en la muestra AP6, se ha obtenido una distribución de tamaños bimodal, siendo los cristales más abundantes los de menor espesor.

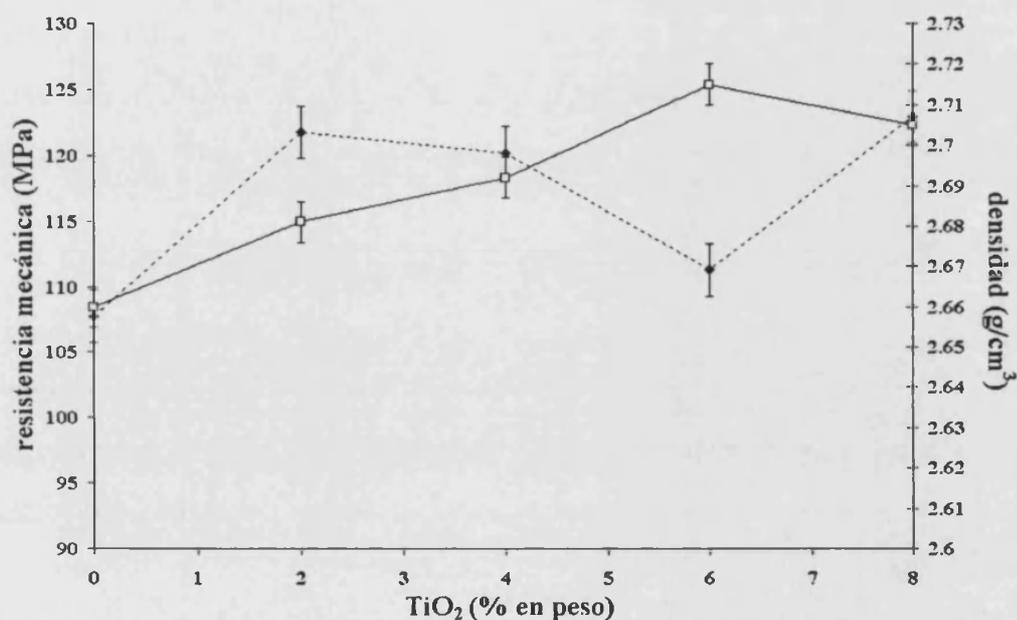


Figura 9.8: Variación de la resistencia mecánica (◆) y la densidad (□) con el contenido en peso de TiO₂, en las porcelanas aluminosas.

9.4 CONCLUSIONES

Se ha estudiado el efecto de la adición de TiO_2 en las características microestructurales y mecánicas de porcelanas aluminosas empleadas como aislantes eléctricos.

El análisis de las muestras mediante difracción de Rayos X y microscopía electrónica de barrido indica que el óxido de titanio utilizado como mineralizador favorece la cristalización de un mayor contenido de cristales de mullita secundaria, tanto de tipo II como de tipo III. Esto debe estar relacionado con el hecho de que en la interfase entre los granos de feldespato fundidos, los restos arcillosos y las partículas de rutilo se genera una fase vítrea en la que el TiO_2 disminuye la viscosidad y por tanto favorece el transporte de masa, formándose una red de cristales entrecruzados de mullita secundaria.

La formación de una mayor cantidad de cristales de mullita secundaria y las características de la microestructura generada dan lugar a que las propiedades mecánicas de las porcelanas aluminosas resulten mejoradas con la adición de pequeñas cantidades de óxido de titanio utilizado como mineralizador.

CONCLUSIONES FINALES

Conclusiones finales

1. Se ha obtenido mullita de elevada pureza a temperatura relativamente baja, en torno a los 980°C, a partir de un gel precursor sintetizado mediante el método sol-gel. La síntesis del gel monofásico se ha realizado mediante el método de semialcóxido, en el que se emplea un alcóxido de silicio y una sal de aluminio, y en el que se alcanza un elevado grado de homogeneidad de los materiales de partida.
2. Se ha conseguido obtener mullita como única fase cristalina evitando la formación de espinela como fase secundaria al mantener la homogeneidad del sistema durante el tratamiento térmico del gel precursor. El tratamiento aplicado ha consistido en una velocidad de calcinación rápida, 30°/minuto, que permite la obtención de una mullita bien cristalizada.
3. La evolución de la mullita de las dos composiciones, 3:2 y 2:1, es similar. La mullita formada a temperaturas tan bajas como 900°C es ortorrómbica. El grado de ortorrómbicidad aumenta al aumentar la temperatura. Esto indica que a bajas temperaturas las mullitas son más ricas en alúmina y al aumentar la temperatura reaccionan con la sílice presente en el medio formándose mullitas de composición próxima a las nominales.

La microestructura de los muestras es similar para las dos composiciones y es característica según la temperatura. A bajas temperaturas se observan nanocristales de mullita los cuales, a mayores temperaturas y mediante un proceso de coalescencia, dan lugar a la formación de granos de forma equiaxial que aumentan de

tamaño al aumentar la temperatura. A 1600°C, los granos equiaxiales tienen un tamaño entre 500 y 700 nm.

4. La adición de contenidos crecientes de TiO_2 favorecen la formación de mullita a temperaturas menores que en la mullita no dopada. Sin embargo, a bajas temperaturas, también inducen una pequeña separación de fases. Así en los primeros estadios de la mullitización, se forman dos fases: una mullita más rica en sílice y una muy pequeña cantidad de una fase más aluminosa (espinela) que a partir de 1100°C transforma en fase mullita.

Se ha estimado que el límite de solubilidad de TiO_2 en la red de mullita corresponde a un rango entre 4.1-4.4% en peso de TiO_2 en la composición 2:1 y entre 3.8-4.1% para la composición 3:2.

5. La adición de cantidades crecientes de NiO no producen cambios significativos en la temperatura a la que comienza la formación de mullita. Además la presencia de este dopante no altera la homogeneidad del sistema. Estos efectos deben estar relacionados con el hecho de que los contenidos de NiO utilizados son muy pequeños.

El límite de solubilidad de NiO en mullita se ha estimado en el rango 0.3-0.61% en peso de NiO para la mullita 2:1 y entre 0.28 y 0.56% para la composición 3:2.

6. La diferencia más significativa en el comportamiento de los dos cationes estudiados está relacionada con la microestructura de las muestras.

La morfología de las muestras de mullita dopada con NiO y tratadas a 1600°C consiste en granos equiaxiales de tamaño entre 800 nm y 1 μm , en los que no se observa un crecimiento significativo para contenidos de NiO superiores al límite de solubilidad.

Sin embargo, cuando la temperatura es suficientemente elevada y en el medio de reacción hay TiO_2 en exceso, se produce un crecimiento anisotrópico de los granos de mullita, el cual es más acusado en la mullita 3:2.

Estos hechos están relacionados al efecto del catión en la fase líquida que se genera en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperaturas superiores a 1400°C. Mientras que el Ti^{4+} favorece la disminución de la viscosidad de la fase líquida facilitando el transporte de masa, los bajos contenidos de Ni^{2+} así como sus características intrínsecas no permiten un crecimiento anisotrópico de los granos de mullita.

7. Los resultados positivos obtenidos en el crecimiento anisotrópico de los granos de mullita en los geles monofásicos conteniendo TiO_2 han dado lugar a la adición de pequeñas cantidades de este dopante en la composición de las porcelanas aluminosas utilizadas como aislantes eléctricos. De este modo se genera una red de cristales entrecruzados de mullita secundaria que permiten la optimización de las propiedades mecánicas del material.

ANEXO I
NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS

Sistema $SiO_2-Al_2O_3$

La nomenclatura consta de 3 dígitos. Los dos primeros hacen referencia a la composición de la mullita estudiada y únicamente podrán ser 32 y 21. El último dígito hace referencia a la temperatura final del tratamiento térmico, el cual consiste en una velocidad de calentamiento de 30°C/min hasta alcanzar la temperatura final que se mantiene durante 2 horas y a continuación se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente. La temperatura final puede ser:

Dígito	9	0	1	2	4	5	6
Temperatura (°C)	900	1000	1100	1200	1400	1500	1600

Así la muestra 329 hace referencia a la mullita de composición 3:2 tratada a una temperatura final de 900°C.

Sistema $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3$ y $NiO-SiO_2-Al_2O_3$

La nomenclatura consta de 6 caracteres. Los dos primeros hacen referencia a la composición de la mullita estudiada y únicamente podrán ser 32 y 21. El tercer caracter hace referencia al dopante utilizado por lo que podrá ser “t” o “n” en función de si se ha utilizado TiO_2 o NiO respectivamente. Los dos siguientes se refieren a la cantidad introducida de dopante, según las siguientes tablas:

Dígitos	02	05	07	10	15
Contenido de TiO_2	0.02	0.05	0.07	0.10	0.15

Dígitos	05	10	15	30	50
Contenido de NiO	0.005	0.010	0.015	0.030	0.050

Anexo I: Nomenclatura de las muestras

El último dígito hace referencia a la temperatura final del tratamiento térmico, el cual es similar al aplicado a las muestras no dopadas:

Dígito	9	0	1	2	4	5	6
Temperatura (°C)	900	1000	1100	1200	1400	1500	1600

Así la muestra 32t050 se refiere a la mullita 3:2 dopada con un contenido de TiO_2 de $x=0.05$ y tratada a una temperatura final de 1000°C .

La muestra 21n050 se refiere a la mullita 2:1 dopada con un contenido de NiO de $x=0.005$ tratada a una temperatura final de 1000°C .

ANEXO II
ABREVIATURAS UTILIZADAS

Anexo II: Abreviaturas utilizadas

ATD	Análisis térmico diferencial
DRX	Difracción de Rayos X
IR	Espectroscopia Infrarroja
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
MAS	“Magic Angle Spinning”
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy)
FWHM	Anchura a media altura, en un pico de difracción (Full-Width at Half-Maximum)
TEOS	Tetraetilortosilicato
TMOS	Tetrametilortosilicato
TMS	Tetrametilsilano

BIBLIOGRAFÍA

- [1] AKSAY I.A., DABBS D.M., SARIKAYA M. Mullite for structural, electronic and optical applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 2343-2358 (1991)
- [2] IQBAL Y., LEE W.E. Microstructural evolution in triaxial porcelain. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 3121-3127 (2000)
- [3] AKSEL C. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials. *Ceramics International* 29 183-188 (2003)
- [4] ARAMAKI S., ROY R. Revised equilibrium diagram for the system Al_2O_3 - SiO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.* 45[5] 229-242 (1962)
- [5] AKSAY I.A., PASK J.A. Stable and metastable phase equilibria in the system Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* 58[11-12] 507-512 (1975)
- [6] KLUG F.J., PROCHAZKA S., DOREMUS R.H. Alumina-silica phase diagram in the mullite region. *J. Am. Ceram. Soc.* 70[10] 750-759 (1987)
- [7] PASK J.A., ZHANG X.W., TOMSIA A.P., YOLDAS B.E. Effect of sol-gel mixing on mullite structure and phase equilibria in the α - Al_2O_3 - SiO_2 system. *J. Am. Ceram. Soc.* 70[10] 704-707 (1987)

Bibliografía

[8] RISBUD S.H. Mullite crystallization from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts. *J. Am. Ceram. Soc.* 61[1-2] 63-67 (1978)

[9] PASK J.A. pags 1-13 en Ceramic Transactions vol.6, *Mullite and mullite matrix composites*. Editado por R.F. Davis, J.A. Pask, S. Somiya. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.

[10] SCHUMÜCKER M., SCHNEIDER H., MacKENZIE K., SMITH M., CARROLL D. $\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$ distribution in tetrahedral double chains of mullite. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [10] 2935-2937(2005)

[11] ANGEL R. J., PREWITT C.T. Crystal structure of mullite: a re-examination of average structure. *Am. Mineral.* 71 [11/12] 1476-1482 (1986)

[12] ANGEL R. J., PREWITT C.T. The incommensurate structure of mullite by Patterson Syntesis *Acta Cryst. B43*, 116-126 (1987)

[13] McCONNELL J.D.C., HEINE V. Incommensurate structure and stability of mullite. *Physical Review B* 31[9] 6140-6142 (1985)

[14] ANGEL R. J., McMULLAN R.K., PREWITT C.T. Structure and superstructure of mullite by neutron difracción. *Am. Mineral.* 76 332-342 (1991)

[15] YLÄ-JÄÄSKI J., NISSEN H.-U. Investigation of superstructures in mullite by high resolution electron microscopy and electron diffraction. *Phys. Chem. Miner.* 10 47-54 (1983)

[16] PADLEWSKI S., HEINE V., PRICE G.D. A microscopic model for a very stable incommensurate modulated mineral: mullite. *J. Phys.: Condens. Matter.* 5 3417-3430 (1993)

- [17] PADLEWSKI S., HEINE V., PRICE G.D. Atomic ordering around the oxygen vacancies in Sillimanite. A model for the mullite structure. *Phys. Chem. Miner.* 18 373-378 (1992)
- [18] PADLEWSKI S., HEINE V., PRICE G.D. The energetics of interaction between oxygen vacancies in sillimanite: a model for the mullite structure. *Phys. Chem. Miner.* 19 196-202 (1992)
- [19] KRIVEN W.M., PASK J.A. Solid solution range and microstructures of melt-grown mullite. *J. Am. Ceram. Soc.* 66[9] 649-654 (1983)
- [20] BALZAR D., LEDBETTER H., Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite.. *Am. Miner.* 78 1192-1196 (1993)
- [21] SAALFELD H., GUSE W., Structure refinement of 3:2 mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). *N. Jb. Miner. Mh.* 4 145-150 (1981)
- [22] CAMERON W.E. Mullite: a substituted alumina. *Am. Miner.* 62 747-755 (1977)
- [23] VOLL D., ANGERER P., BERAN A., SCHNEIDER H. A new assignement of IR vibrational modes in mullite. *Vibrational Spectroscopy* 30 237-243 (2002)
- [24] SCHNEIDER H., RYMON-LIPINSKI T. Occurrence of pseudotetragonal mullite. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [3] C162-C164 (1988)
- [25] SALES M., ALARCÓN J. Synthesis and phase transformations of mullites obtained from SiO_2 - Al_2O_3 gels. *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 781-789 (1996)
- [26] CAMERON W.E. Composition and cell dimensions of mullite. *Ceramic Bulletin* 56[11] 1003-1011 (1977)

[27] FISCHER R.X., SCHNEIDER H., SCHMÜCKER M. Crystal structure of Al-rich mullite. *Am. Miner.* 79 983-990 (1994)

[28] FISCHER R.X., SCHNEIDER H., VOLL D. Formation of aluminium rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating. *J. Am. Ceram. Soc.* 16 109-113 (1996)

[29] BAN T., OKADA K. Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition. *J. Am. Ceram. Soc.* 75[1] 227-230 (1992)

[30] GERARDIN C., SUNDARESAN S., BENZIGER J., NAVROTSKY A. Structural investigation and energetics of mullite formation from sol-gel precursors. *Chem. Mater.* 6 160-170 (1994)

[31] OKADA K., OTSUKA N., SOMIYA S. Review of mullite synthesis routes in Japan. *Bull. Am. Ceram. Soc.* 70 [10] 1633-1640 (1991)

[32] SANZ J., MADANI A., SERRATOSA J.M., MOYA J.S., AZA S. Al-27 and Si-29 magic-angle spinning nuclear magnetic-resonance study of the kaolinite mullite transformation. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (10) c418-c421 (1988)

[33] RUIZ DE SOLA E., ESTEVAN F., TORRES F.J., ALARCÓN J. Effect of thermal treatment on the structural evolution of 3:2 and 2:1 mullite monophasic gels. *J. Non-Cryst. Sol.* 351(14-15) 1202-1209 (2005)

[34] WEI W., HALLORAN J.W., Phase transformation of diphasic aluminosilicate gels. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [3] 166-172 (1988)

[35] WEI W., HALLORAN J.W., Transformation kinetics of diphasic aluminosilicate gels. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [7] 581-587 (1988)

- [36] LI D.X., THOMSON W.J., Mullite formation from nonstoichiometric diphasic precursors. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [10] 2382-2387 (1991)
- [37] MIZUNO M., Microstructure, microchemistry and flexural strength of mullite ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [12] 3017-3022 (1991)
- [38] KARA F., TURAN S., LITTLE J. A., KNOWLES K.M., Microstructural characterization of reactively sintered mullites. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [2] 369-376 (2000)
- [39] RUIZ DE SOLA E., TORRES F.J., ALARCÓN J., Thermal evolution and structural study of 2:1 mullite from monophasic gels. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 [12], 2279-2284 (2006)
- [40] SINKÓ K., MEZEI R. Preparation effects on sol-gel aluminosilicate gels. *J. of Non-Cryst. Sol.* 231 1-9 (1998)
- [41] HULING J.C., MESSING G.L. Epitactic nucleation of spinel in aluminosilicate gels and its effect on mullite crystallization. *J. Am. Ceram. Soc.* 74[10] 2374-2381 (1991)
- [42] PARMENTIER J., VILMINOT S. Influence of synthesis and composition on mullite crystallization. *Chem. Mater.* 9 1134-1137 (1997)
- [43] CAMPOS A.L., SILVA N.T. et al. Crystallization kinetics of orthorhombic mullite from diphasic gels. *J. of Non-Cryst. Sol.* 304 19-24 (2002)
- [44] CHAKRABORTY A.K. Aluminosilicate formation in various mixtures of tetra ethyl orthosilicate (TEOS) and aluminium nitrate (ANN). *Thermochimica Acta* 427 109-116 (2005)

Bibliografía

[45] LI D.X., THOMSON W.J. Effects of hydrolysis on the kinetics of high-temperature transformations in aluminosilicate gels. *J. Am. Ceram. Soc.* 74[3] 574-578 (1991)

[46] LI D.X., THOMSON W.J. Tetragonal to orthorhombic transformation during mullite formation. *J. Mater. Res.* 6 [4] 819-824 (1991)

[47] LI D.X., THOMSON W.J. Mullite formation kinetics of a single-phase gel. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 964-969 (1990)

[48] HULING J.C., MESSING G.L. Chemistry-crystallization relations in molecular mullite gels. *J. Non-Cryst. Sol.* 147-148 213-221 (1992)

[49] OKADA K., OTSUKA N. Formation process of mullite. *Págs 375-387 en Ceramic Transaction, vol. 6, Mullite and mullite matrix composites (editado por Somiya R., Davis F., Pask J.A. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990)*

[50] TARTE P. Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra. *Spectrochim. Acta* 23A 2127-2143 (1967)

[51] RUIZ DE SOLA, E., SERRANO, F.J., TORRES F.J., REVENTÓS, M.M., ESTEVE, V.J., KOJDECKI M.A., AMIGÓ, J.M., ALARCÓN, J. An X-ray powder diffraction study of the microstructural evolution on heating 3:2 and 2:1 mullite single-phase gels. *Cryst. Res. Technol.*, 41 (10), 1036-1044 (2006)

[52] OKADA K., OTSUKA N. Characterization of the spinel phase from SiO_2 - Al_2O_3 xerogels and the formation process of mullite. *J. Am. Ceram. Soc.* 69 652-656 (1986)

[53] HONGPING H., JIUGAO G., JIANXI Z., PENG Y. CHENG H. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra of mullites from different kaolinites. *Spectrochimica Acta Part A* 60 1061-1064 (2004)

[54] MASSIOT D., DION P., ALCOVER J.F., BERGAY F., Al-27 and Si-29 MAS NMR-study of kaolinite thermal-decomposition by controlled rate thermal-analysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (11) 2940-2944 (1995)

[55] BROWN W.M., MacKENZIE K.J.D., BOWDEN M.E., MEINHOLD R.H., Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by Si-29 and Al-27 solid-state nuclear magnetic-resonance. 2. High-temperature transformations of metakaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (6) 298-301 (1985)

[56] MERWIN L.H., SEBALD A., RAGER H., SCHNEIDER H., Si-29 and Al-27 MAS NMR-spectroscopy of mullite. *Phys. Chem. Miner.* 18 (1) 47-52 (1991)

[57] KANSAL P., LAINE R.M., A procesable mullite precursor prepared by reacting silica and aluminum hydroxide with triethanolamine in ethylene glycol: structural evolution on pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (10) 2597-2606 (1997)

[58] CHAKRABORTY A. K. Structural parameters of mullite formed during heating of diphasic gels. *J. Am. Ceram. Soc.* 88[9] 2424-2428 (2005)

[59] CASTELEIN O., GUINEBRETIERE R., BONNET J.P., BLANCHART P. Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21[13] 2369-2376 (2001)

[60] LANGFORD J.I., Rapid method for analyzing breadths of diffraction and spectral-lines using Voigt function. *J. of Applied Crystallograph.* 11 10-14 (1978)

Bibliografia

[61] LANGFORD J.I., in Defect and microstructure analysis by diffraction, IUCr Monographs on Crystallography 10, ed. R.L. Snyder, J. Fiala and H.J. Bunge. International Union of Crystallography – Oxford Science Publications, New York, 1999, pp. 59-81.

[62] AUDEBRAND N., AUFRÉDIC J.P., LOUËR D., An X-ray powder diffraction study of the microstructure and growth kinetics of nanoscale crystallites obtained from hydrated cerium oxides. *Chem. Mater.* 12 (6) 1791-1799 (2000)

[63] WILLIAMSON G.K., HALL W.H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica.* 1[1] 22-31 (1953)

[64] WARREN B.E., AVERBACH B.L. The effect of cold-work distorsion on x-ray patterns. *J. of Applied Physics* 21 [6] 595-599 (1950)

[65] EPICIER T., Benefits of high-resolution electron microscopy for the structural characterization of mullites. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [10] 2359-2366 (1991)

[66] SHIN H., KIM C., CHANG S., Mullitization from a multicomponent oxide system in the temperature range 1200°-1500°C. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [5] 1237-1240 (2000)

[67] LANGFORD J.I., Use of pattern decomposition or simulation to study microstructure: theoretical considerations, pp. 59-81 in *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*. Edited by R. Snyder, J. Fiala and H.J. Bunge, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1999.

[68] NASS R. TKALCEC E., IVANOVIC H. Single-phase mullite gels doped with chromium. *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [11] 3097-3106 (1995)

- [69] RAGER H., SCHNEIDER H., GRAETSCH H. Chromium incorporation in mullite. *Am.Mineral.* 75 392-3397 (1990)
- [70] IKEDA K., SCHNEIDER H., AKASAKA M., RAGER H. Crystal-field spectroscopic study of Cr-doped mullite. *Am.Mineral.* 77 251-257 (1992)
- [71] SCHNEIDER H., Transition metal distribution in mullite, pp. 135-157 in Ceramic Transactions, vol. 6, *Mullite and mullite matrix composites*. Edited by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
- [72] MacKENZIE K. J. D., The effects of impurities on the formation of mullite from kaolinite-type minerals. I. The effect of exchangeable cations, *Trans. Brit. Ceram Soc.*, 68 [3]97-101 (1969)
- [73] MacKENZIE K. J. D., The effects of impurities on the formation of mullite from kaolinite-type minerals. I. The effect of exchangeable anions, *Trans. Brit. Ceram Soc.*, 68 [3]101-103 (1969)
- [74] CHAUDHURI S. P., Induced mullitization of kaolinite- A review, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 76 113-120 (1977)
- [75] SALES M., VILA J., ALARCÓN J., Effect of NiO and/or TiO₂ mullite formation and microstructure from gels, *J. Mater. Sci.*, 33 4435-4446 (1998)
- [76] HONG S. H., MESSING G. L., Anisotropic grain growth in diphasic-gel-derived titania-doped mullite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [5]1269-1277 (1998)
- [77] HONG S. H., MESSING G. L., Mullite transformation kinetics in P₂O₅-, TiO₂-, and B₂O₃-doped aluminosilicate gels, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [6]1551-1559 (1997)

Bibliografía

- [78] LIN C. C., SHEN P., The role of Ti^{+4} on the structure and transformations of gel- produced Zn_2SiO_4 , *J. Solid State Chem.*, 112 381-386 (1994)
- [79] WANG M. C., The effect of TiO_2 addition on the preparation and phase transformation for precursor β -spodumene powders, *J. Mater. Res.*, 9 (9) 2290-2297 (1994)
- [80] De VECKEY R. C., MAJUMDAR A. J., The role of TiO_2 in the formation of cordierite glass ceramics, *Phys. Chem. Glass.*, 16 [2] 36-43 (1975)
- [81] TORRES F. J., ALARCÓN J., Effect of Additives on the Crystallization of Cordierite-Based Glass-Ceramics as Glazes for Floor Tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [6] 817-823 (2003)
- [82] MURTHY M. K., HUMMEL F. A., X-ray study of the solid solution of TiO_2 , Fe_2O_3 , and Cr_2O_3 in mullite ($3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$), *J. Am. Ceram. Soc.*, 43 [5] 267-273 (1960)
- [83] GREEN C.R., WHITE J., Solid solubility of TiO_2 in mullite in the system Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 , *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 73 73-75 (1974)
- [84] SALES M., VALENTÍN C., ALARCÓN J., Reaction sequence in the preparation of $NiAl_2O_4$ spinel-mullite composites by sol-gel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (7) 1798-1804 (1997)
- [85] SALES M., VALENTÍN C., ALARCÓN J., Cobalt aluminate spinel-mullite composites synthesized by sol-gel, *J. Eur Ceram. Soc.*, 17 41-47 (1997)
- [86] CHAUDHURI S. P., PATRA S.K., Preparation and characterization of transition metal ion doped mullite, *Brit. Ceram. Trans.*, 96 (3) 105-111 (1997)

- [87] PASK J.A., TOMSIA A.P., Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (10) 2367-2373 (1991)
- [88] JOE I.H., VASUDEVAN A.K., ARULDHAS G., DAMODARAN A.D., WARRIER K.G.K. FTIR as a tool to study high-temperature phase transformation in sol-gel aluminium titanate. *J. Solid State Chem.* 131 (!) 181-184 (1997)
- [89] RISBUD S.H., KIRKPATRICK R.J., TAGLIALAVORE A.P., MONTEZ B., Solid-state NMR evidence of 4-, 5- and 6-fold aluminium sites in roller-quenched SiO₂-Al₂O₃ glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (!) C10-C12 (1987)
- [90] BAUDIN C., MOYA J.S., Influence of titanium oxide on the sintering and microstructural evolution of mullite. *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (7) C134-C136 (1984)
- [91] JOHNSON S.M., PASK J.A., Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al₂O₃-SiO₂ mixtures. *Ceramic Bulletin* 61 (8) 838-842 (1982)
- [92] FERREIRA DA SILVA M.G., Role of MnO on the mullitization behaviour of Al₂O₃-SiO₂ gels. *J. of Sol-Gel Science and Technology* 13 987-990 (1998)
- [93] PARMENTIER J., VILMINOT S., Influence of transition metal oxides on sol-gel mullite crystallization. *J. of Alloys and Compoundsetin* 264 136-141 (1998)
- [94] MAZZA D., DELMASTRO A., RONCHETTI S., Co, Ni, Cu aluminates supported on mullite precursors via a solid state reaction. *J. of Eur Ceram. Soc.* 20 699-706 (2000)
- [95] KONG L.B., ZHANG T.S., MA J., BOEY F., Anisotropic grain growth of mullite in high-energy ball milled powders doped with transition metal oxides. *J. of Eur Ceram. Soc.* 23[13] 2247-2256 (2003)

Bibliografia

[96] KONG L.B., HUANG H., ZHANG T.S., GAN Y.B., MA J., BOEY F., ZHANG R.F., Effect of transition metal oxides on mullite whiskers formation from mechanochemically activated powders. *Materials and Engineering A.359* 75-81 (2003)

[97] GRZETA B., POPOVIC J., TKALCEC E., IVANKOVIC H., Thermal expansion between 480 and 940 °C of Cr-doped mullites derived from single-phase precursors. *American Mineralogist* 92 412-415 (2007)

[98] RAGER H., SCHNEIDER H., BAKHSHANDEH A., Ti^{3+} centers in mullite. *Eur. J. Mineral.* 5 511-514 (1993)

[99] SCHNEIDER H., PLEGER R., The reconstructive 2/1-mullite to 3-2-mullite transformation in the presence of Fe_2O_3 -rich glass at 1570°C. *Eur. J. Mineral.* 5 515-521 (1993)

[100] SCHNEIDER H., RAGER H., Occurrence of Ti^{3+} and Fe^{2+} in mullite. *J.Am. Ceram. Soc.* 67[11] C-248-C-250 (1984)

[101] LIEBERMANN, J., Avoiding quartz in alumina porcelain for high-voltage insulators. Part I. *Am. Ceram. Bull.* 80[6] 37-42 (2001)

[102] LEE, W.E., RAINFORTH W.M., *Ceramic Microstructures*. Chapman and Hall. London, U.K., 1994

[103] LUNDIN, S.T., Electron microscopy of whiteware, pp. 383-390 in *Transactions of the IV International Ceramic Congress* (Florence, Italy, 1954)

[104] SCHÜLLER, K.H., Reaction between mullite and glassy phase in porcelains. *Trans. Br. Ceram. Soc.* 63[2] 103-117 (1964)

- [105] LIEBERMANN, J., Avoiding quartz in alumina porcelain for high-voltage insulators. Part II. *Am. Ceram. Bull.* 80[7] 43-48 (2001)
- [106] IQBAL, Y., LEE, W.E., Fired porcelain microstructures revisited. *J. Am. Ceram. Soc.* 82[12] 3584-3590 (1999)
- [107] CARTY, W.M., SENAPATI, U., Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour. *J. Am. Ceram. Soc.* 81[1] 3-210 (1998)
- [108] CHAUDHURI, S.P., Influence of mineralizers on the constitution of hard porcelain: I. Mineralogical compositions. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 53[2] 169-171 (1974)
- [109] CHAUDHURI, S.P., Influence of mineralizers on the constitution of hard porcelain: II. Mineralogical compositions. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 53[3] 251-254 (1974)
- [110] TASIC, Z.D., Improving the microstructural and physical-properties of alumina electrical porcelain with Cr_2O_3 , MnO_2 and ZnO additives. *J. Mater. Sci.* 28[21] 5693-5701 (1993)
- [111] NAGA, S.M., SALLAM E.H., EL-DIDAMONY, H., AZIZ, D.O.A., Aluminous electrical porcelain doped with Ba^{2+} . *Ind. Ceram.* 17[3] 149-152 (1997)
- [112] TKALCEC, E., PRODANOVIC, D., FALZ, W., HENNICKE, H.W., Microstructure and properties of aluminous electrical porcelain doped with BaCO_3 . *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 84[3] 94-98 (1985)
- [113] ALARCÓN, J., GUILLEM, C., GUILLEM, C., Action of calcium carbonate as mineralizer of porcelain bodies for casting. *Interceram.* 4 37-39 (1984)

Bibliografia

[114] ZDANIEWSKI, W., DTA and X-Ray analysis study of nucleation and crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses containing ZrO₂, TiO₂ and CeO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 58[5-6]163-169 (1975)

[115] PARTRIDGE, G., An overview of glass ceramics. Part 1. Development and principal bulk applications. *Glass.Technol.* 35[3] 116-127 (1994)

[116] STEWART, D.R., TiO₂ and ZrO₂ as nucleants in a lithia aluminosilicate glass-ceramics, pp. 83-90 in *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*. Edited by L.L. Hench and S.W. Freman, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1971

[117] TORRES F.J., ALARCÓN J., Microstructural evolution in fast-heated cordierite-based glass-ceramic glazes for ceramic tile. *J. Am. Ceram. Soc.* 87[7] 1227-1232 (2004)

[118] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., FullProf: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis; p. 127 in *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France, 1990

[119] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., ROISNEL, T., FullProf98 and Winplotr: New Windows 95/NT applications for diffraction; p. 25 in *Commission for Powder Diffraction*, International Union of Crystallography, Newsletter n°20,1998

[120] GUALTIERI, A.F., Accuracy of XRPD QPA using the combined RIR method. *J. Appl. Cryst.* 33 267-278 (2000)

[121] KIRFEL, A., EICHHORN, K., Accurate structure-analysis with synchrotron radiation. The electron density in Al₂O₃ and Cu₂O. *Acta Cryst. A* 46 271-284 (1990)

[122] GESENHUES U., RENTSCHER T., Crystal growth and defect structure of Al³⁺-doped rutile. *J. Solid State Chem.* 143[2] 210-218 (1999)

[123] ALBERTSSON, J., ABRAHAMS, S.C., KVICK, A., Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. *Acta Cryst. B* 45 34-40 (1989)

[124] OKADA K., OTSUKA N., OSSAKA, J., Characterization of the spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. *J. Am. Ceram. Soc.* 69[10] C251-C253 (1986)

[125] RUIZ DE SOLA, E., SERRANO, F.J., DELGADO-PINAR, E., REVENTÓS, M.M., PARDO, A.I., KOJDECKI, M.A., AMIGÓ, J.M., ALARCÓN, J. Solubility and microstructural development of TiO₂-containing 3Al₂O₃.2SiO₂ and 2Al₂O₃.SiO₂ mullites obtained from single-phase gels. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 [7] 2647-2654 (2007)

