

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Desarrollo y estudio de materiales cerámicos de elevada porosidad basados en alúmina y ácido bórico

Trabajo final de Licenciatura en Química

Autor: Franco Damián Rouco

Junio de 2023



Realizado en:

Centro de Tecnología de Recursos Minerales y
Cerámica (CETMIC)

CCT La Plata-CONICET-UNLP-CICPBA

Directora: Dra. María Florencia Hernández

Co-director: Dr. Diego Richard

Tutora: Dra. Anabella Mocciaro

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis padres, Karina y Hugo, por haberme dado la oportunidad de estudiar la carrera de Licenciatura en Química.

A mi familia en general, por haber confiado y estar siempre presentes, apoyando y dando palabras de aliento.

A la Facultad de Ciencias Exactas por brindar el espacio para poder realizar mis estudios.

A mis directores, Flor y Diego, por haberse comprometido conmigo para realizar este trabajo, por guiarme, por su paciencia, por hacer más fácil el camino en este tiempo.

A Anita, mi tutora extraoficial, por estar siempre disponible para darme una mano y alentarme a seguir con este trabajo.

A la gente del CETMIC por abrirme las puertas y recibirme de la mejor manera, tratándome siempre de forma cordial y cálida.

A mis compañeros de carrera por las charlas y las juntadas, por hacer más llevadero el transcurso de aquella etapa.

A todos los amigos y conocidos que hice en los últimos años, en mi pueblo General Belgrano y también en La Plata, en distintos ámbitos. Muchas gracias.

Índice general

1. Resumen	1
2. Objetivos	2
3. Introducción	3
3.1. Materiales cerámicos	3
3.2. Procesamiento de materiales cerámicos	4
3.2.1. Conformado	5
3.2.2. Sinterización o sinterizado	5
3.3. Materiales cerámicos porosos	7
3.4. Materias primas	8
3.4.1. Alúmina	8
3.4.2. Boro y compuestos de boro	9
3.5. Sistema Al_2O_3 - B_2O_3	10
4. Materiales y métodos	14
4.1. Esquema metodológico	14
4.2. Materias primas	15
4.3. Procesamiento	16
4.3.1. Formación del borato de aluminio presinterizado	16
4.3.2. Conformado y sinterización	17
4.4. Técnicas de caracterización	19
4.4.1. Método de Arquímedes y medición diametral	19
4.4.2. Compresión diametral	21
4.4.3. Difracción láser	22
4.4.4. Difracción de rayos X (DRX)	23
4.4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
4.4.6. Método de separación por tamices	26
4.4.7. Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG)	27
5. Resultados y discusión	29
5.1. Materias primas	29
5.1.1. Difracción de rayos X	29

5.1.2. Distribución de tamaño de partícula	31
5.1.2.1. Difracción láser	31
5.1.2.2. Método de separación por tamices	32
5.1.3. Microscopía electrónica de barrido	34
5.2. Mezcla $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ y BAp	36
5.2.1. Análisis térmico diferencial y termogravimetría	36
5.2.2. Difracción de rayos X	37
5.3. Materiales sinterizados	38
5.3.1. Determinación de la porosidad y la densidad por el método de Arquímedes .	38
5.3.2. Medición diametral	41
5.3.3. Compresión diametral	42
5.3.4. Difracción de rayos X	45
5.3.5. Microscopía electrónica de barrido	46
5.4. Discusión general de los resultados	50
6. Conclusiones	53
7. Anexo	54
7.1. Comparación entre resultados de porosidad usando los valores de masa seca antes y después del secado	54
7.2. Imágenes SEM de las series sinterizadas a 1300 °C	55
8. Referencias	57

1. Resumen

El borato de aluminio es un material cerámico que se compone de alúmina (Al_2O_3) y óxido de boro (B_2O_3), y debido a que tiene una elevada porosidad, ha encontrado aplicaciones principalmente como aislante y filtrante. Se ha implementado la incorporación de boro en cerámicos de alúmina debido a que actúa como aditivo de sinterización, provocando la disminución de la temperatura necesaria para fabricar estos compuestos durante el tratamiento térmico principal, y por lo tanto reduciendo los costos de producción. Además, por ser materias primas nacionales, los compuestos de boro tienen un costo de adquisición relativamente bajo.

El hecho de que la porosidad asociada al borato de aluminio lo haga útil para las aplicaciones mencionadas hace pensar que aumentar aún más su porosidad mejoraría sus capacidades. La incorporación de porógenos es el mecanismo más utilizado para aumentar la porosidad de un material, sin producir cambios esenciales en su estructura.

En este trabajo se obtuvieron, mediante sinterización a dos temperaturas diferentes, muestras de borato de aluminio de distinta porosidad, utilizando negro de humo (NH) como agente porógeno. También se realizaron estudios sobre los materiales sinterizados mediante una serie de técnicas para evaluar sus propiedades.

Los resultados muestran que el NH efectivamente provoca un aumento en la porosidad del borato de aluminio, y esta porosidad es mayor en las muestras que fueron preparadas con mayores cantidades de NH. El presente estudio podría servir como base para futuras investigaciones orientadas hacia el estudio detallado del borato de aluminio con elevada porosidad, así como también para evaluar la posibilidad de incorporar agentes porógenos provenientes de desechos industriales.

2. Objetivos

Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es obtener materiales de borato de aluminio mediante sinterización de las materias primas alúmina (Al_2O_3) y ácido bórico (H_3BO_3), e incorporando negro de humo (NH) como agente porógeno.

Objetivos específicos

- _ Observar los cambios de fases en el sistema debido al tratamiento térmico.
- _ Evaluar la resistencia mecánica y la microestructura en función de la cantidad de NH y de la temperatura final de sinterización.
- _ Estudiar la influencia del agregado de NH en la porosidad y la estructura del material.

3. Introducción

3.1. Materiales cerámicos

La ciencia de los materiales se define, según Eduardo Marí [1], como el conjunto de conocimientos sistemáticamente ordenados, obtenidos por aplicación del método científico sobre los materiales y sus procesos productivos. Se ha propuesto una clasificación de los materiales de acuerdo a su composición (ver figura 3.1), la cual ha permitido que las teorías y técnicas desarrolladas en una rama de la industria se puedan aplicar a otras ramas.

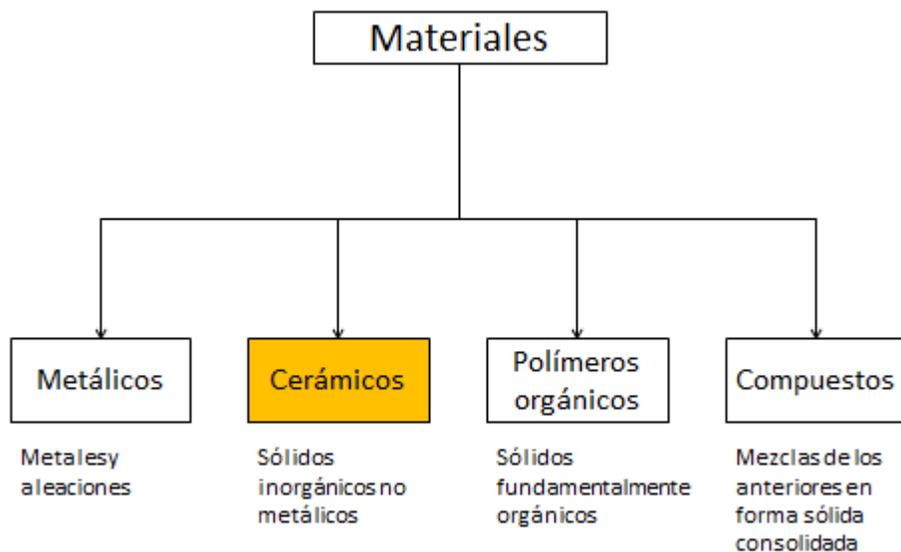


Figura 3.1: Clasificación de los materiales según su composición.

Los materiales cerámicos en particular abarcan una cantidad de compuestos muy amplia, y existen muchos tipos de clasificación para los mismos (por ejemplo, según la composición, la estructura, las propiedades, las tecnologías de fabricación, los productos, las funciones, las aplicaciones, etc.). Debido a la cantidad de materias primas que se pueden utilizar y a la variedad de los métodos de procesamiento, los productos que se

clasifican como materiales cerámicos cuentan con un gran número de propiedades y encuentran múltiples aplicaciones en la industria.

3.2. Procesamiento de materiales cerámicos

El proceso de fabricación de un material cerámico es fundamental para definir sus propiedades, ya que debido al tipo de procesamiento llevado a cabo y a la naturaleza de las materias primas, se determinan tanto la estructura interna como la superficial de un producto, con las cuales quedan establecidas sus propiedades.

El método tradicional de fabricación puede variar de un material a otro, pero para cerámicos policristalinos el procedimiento general se muestra en la figura 3.2. La etapa más importante es el tratamiento térmico principal (en este caso la sinterización o el sinterizado), donde se fija la estructura básica del material.

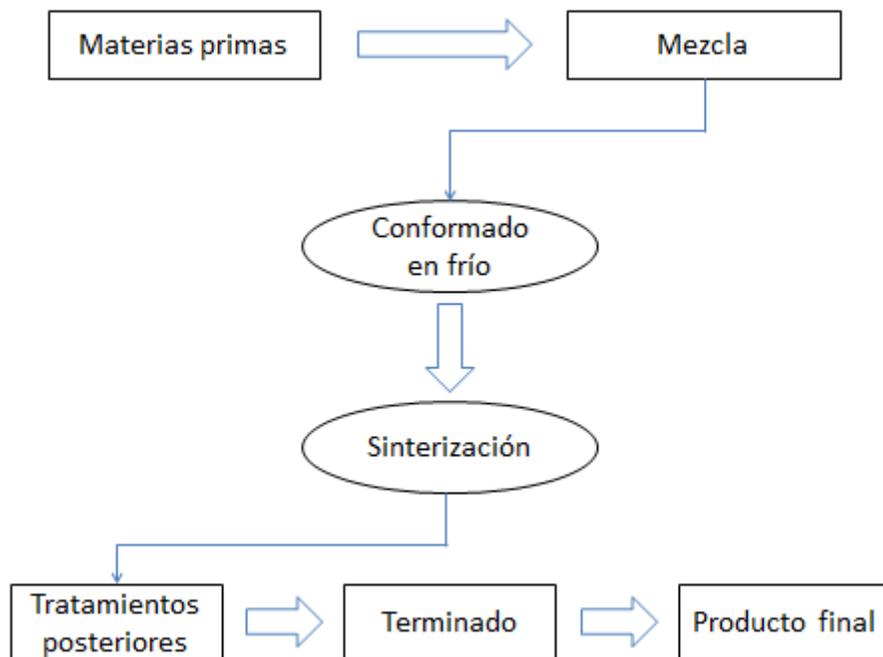


Figura 3.2: Esquema general del proceso de fabricación de materiales cerámicos policristalinos.

En una primera etapa del procesamiento tradicional de los materiales cerámicos, las materias primas se someten a un tratamiento que incluye disminución del tamaño de partícula (ya sea por molienda, trituración u otro mecanismo) y concentración por eliminación de materiales indeseables. Una vez finalizado este tratamiento, las materias primas se mezclan con la finalidad de obtener composiciones y tamaños de partícula uniformes. Esta mezcla da lugar a una pasta, si hay cierto contenido de humedad, o a un polvo, cuando el tratamiento se realiza en seco.

3.2.1. Conformado

La etapa siguiente en el procesamiento es el conformado, en donde se le da forma a la mezcla de materias primas mediante deformación plástica. Cuando se realiza a temperatura ambiente se denomina conformado en frío, y tiene lugar antes de llevar a cabo el tratamiento térmico.

El conformado de la pasta se puede generar mediante diferentes mecanismos, como por ejemplo la extrusión, el prensado, el torneado y calibrado o el moldeo por inyección. En el caso de polvos, es común realizar el prensado de la mezcla. Para eso, se la coloca en un recipiente, llamado probetero, dentro del cual va a adquirir su forma. Con una prensa hidráulica se aplica una presión uniaxial durante cierto tiempo, y luego se retira el material conformado. La presión utilizada se calcula previamente de acuerdo a las dimensiones deseadas. Cuando se quieren obtener muestras cilíndricas o en forma de pastilla, la presión se ejerce de forma uniaxial, y para eso se suelen emplear probeteros que constan de tres partes: una base donde se coloca el polvo, una pieza hueca para brindar la forma deseada y un pistón para transmitir la fuerza ejercida por la prensa. Para utilizar este mecanismo de conformado, se requiere un tamaño de partícula pequeño en las materias primas.

3.2.2. Sinterización o sinterizado

Luego de la etapa de conformado, la mezcla de materias primas queda con una forma definida. A estas mezclas se las llama “muestras en verde”. Para obtener el compuesto final se lleva a cabo un tratamiento térmico sobre dichas muestras denominado sinterización. Si bien se pueden encontrar varias definiciones al respecto, se puede entender a la sinterización como un proceso en el cual las materias primas, dispuestas en polvo, se someten a un ciclo de temperaturas sin alcanzar el punto de fusión, mediante el cual se establecen uniones entre las partículas, lo que lleva a un cambio en la microestructura y pueden ocurrir transformaciones de fases cristalinas o reacciones químicas. En caso de que existan reacciones químicas durante la sinterización, hablamos de reacción sinterización.

A veces se suelen usar sustancias líquidas que favorecen estas uniones y luego solidifican, a las cuales se les llama ligantes. El tipo de liga que tiene lugar durante el sinterizado se define de acuerdo al compuesto que participa de la misma. En la tabla 3.1 se enumeran las principales formas de sinterización y algunos ejemplos de compuestos que generalmente se fabrican con cada tipo de liga.

Tabla 3.1: Tipos principales de sinterizado.

Tipo	Liga	Ejemplos
Sinterizado con fases líquidas	Química	Cementos, yesos, cales, refractarios especiales, abrasivos.
	Metálica	Placas de corte.
	Vítrea	Porcelanas, productos de loza, cerámica blanca y roja, gres, refractarios electrofundidos.
Sinterizado en fase sólida	Cerámica	Alúmina pura (99,5 %), cerámicas no oxídicas, grafito.

Algunos de los cambios que ocurren durante la sinterización son la formación de cuellos entre las partículas debido a la aparición de fase líquida, el crecimiento de dichos cuellos y la aglomeración de partículas (ver figura 3.3), lo que produce, entre otros fenómenos, una disminución en el tamaño de los poros, con la consecuente disminución de la porosidad, y un aumento en la densidad del material.

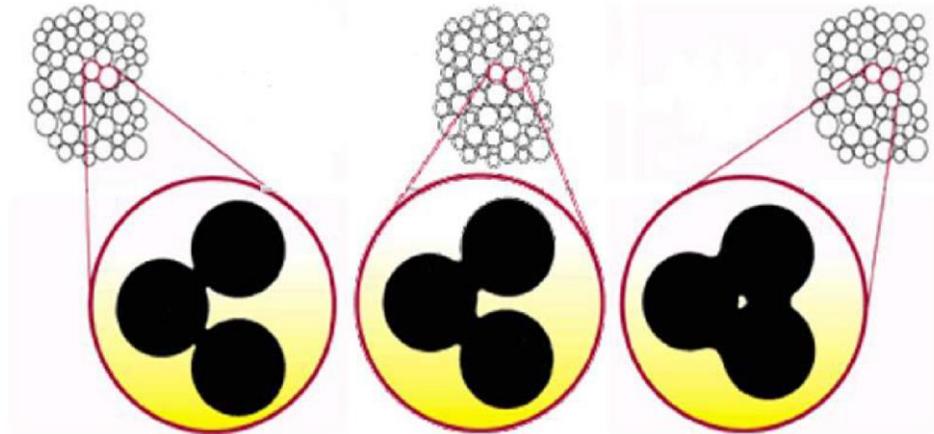


Figura 3.3: Esquematación del proceso de sinterizado: a medida que el proceso avanza (de izquierda a derecha), aumenta la densidad del material debido al mayor contacto entre partículas.

En ciertos procesos de fabricación de materiales cerámicos, es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico previo al principal, ya sea para formar una estructura intermedia estable, para evitar la pérdida prematura de un componente o materia prima volátil, etc. Este tratamiento recibe el nombre de presinterización (o presinterizado), y solo difiere de la sinterización en que se emplean menores temperaturas. Se trata de una etapa de adecuación de las materias primas antes de obtener el compuesto buscado.

3.3. Materiales cerámicos porosos

Se considera que los cerámicos porosos son aquellos que tienen valores de porosidad por encima del 30 % [2]. Existen muchas clasificaciones para estos materiales, las cuales tienen en cuenta, por ejemplo, la porosidad, la composición química de las materias primas y la estructura interna. Algunas de las propiedades que se pueden destacar para los cerámicos porosos en general son baja densidad, elevada superficie específica, buena resistencia al choque térmico, estabilidad a altas temperaturas y constante dieléctrica pequeña [3]. Estas propiedades hacen que tengan potenciales aplicaciones como materiales aislantes [4,5], filtros [6,7], implantes óseos [8,9], catalizadores o soportes de catalizadores [10,11] y como precursores para la fabricación de materiales compuestos [12,13]. Los principales métodos de síntesis de materiales porosos son la sinterización, la técnica de réplica, el uso de porógeno o material de sacrificio (*sacrificial template*) y el

espumado directo (*foaming*) [14]. En particular, el empleo de un material de sacrificio es bastante accesible, y se suele utilizar un aditivo que sea combustible, fácil de quemar. Con este método se pueden obtener cerámicos cuyas porosidades alcanzan un 60 o 65 %. Una desventaja que tienen los materiales porosos en general está relacionada con las propiedades mecánicas, en particular suelen tener una baja resistencia a la compresión, lo que hace que las piezas fabricadas sean frágiles [15]. La condición ideal sería aquella en la que se mantenga la funcionalidad del material y a la vez las propiedades mecánicas sean acordes a los requerimientos. Una estrategia posible para ello es controlar el tamaño, la forma y la distribución de los poros y los granos para mejorar las propiedades mecánicas de los cerámicos porosos [16].

3.4. Materias primas

3.4.1. Alúmina

La alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3) es el componente principal de una gran cantidad de compuestos, que se clasifican como materiales de alúmina, y es uno de los principales materiales cerámicos en cuanto a producción y cantidad de aplicaciones. Esto se debe a las propiedades que posee, entre las que se destacan una elevada temperatura de fusión (alrededor de los 2000 °C), estabilidad química, elevada dureza y rigidez, elevada resistencia eléctrica y transparencia óptica [17].

De acuerdo a la finalidad que se le quiera dar, la alúmina encuentra aplicaciones estando pura, formando compuestos o con pequeñas cantidades de impurezas, y puede estar dispuesta en forma de sólido, polvo, fibra o actuando como recubrimiento.

En forma sólida y como monocristal es considerada una piedra preciosa (según las impurezas de cromo y titanio que tenga) [18]. Debido a su elevada temperatura de fusión, inercia química y transparencia óptica, se puede utilizar como componente de las lámparas de arco de vapor de sodio [19]. Por otro lado, su elevada resistencia eléctrica hace que sea útil para la fabricación de aislantes eléctricos [20]. Además, su elevada temperatura de fusión permite emplearla como herramienta de corte [21].

En forma de polvo, se puede usar como abrasivo debido a su elevada dureza [22]. Se utilizan fibras de alúmina como aislante térmico en distintos componentes [23]. Actúa como recubrimiento para proteger contra la corrosión a distintas superficies [24].

Existen distintos métodos de fabricación de los materiales de alúmina, principalmente en lo que se refiere a la etapa de conformado. Algunos de estos métodos son el prensado en seco, la extrusión, el moldeo por inyección, la filtración y la polimerización-gelación (*gel-casting*) [25], los cuales tienen una gran influencia sobre las propiedades del material terminado.

3.4.2. Boro y compuestos de boro

El boro es un elemento que en la naturaleza se encuentra presente en diferentes compuestos, distribuidos tanto en la atmósfera como en la corteza terrestre, la biomasa y en los cuerpos de agua, por lo que se dice que cumple un ciclo biogeoquímico en la Tierra. Si bien una gran cantidad de compuestos de boro son transportados alrededor del mundo mediante distintos fenómenos atmosféricos, aquellos que se encuentran en la corteza terrestre tienen particular interés comercial [26,27].

El boro que se extrae para su uso se obtiene a partir de minerales que se clasifican como boratos, ya que contienen óxido de boro (B_2O_3). Algunos de estos minerales son la colemanita ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$), la ulexita ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$), la hidroboracita ($CaMgB_6O_8(OH)_6 \cdot 3H_2O$) y la tincalconita ($Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3H_2O$). Los depósitos de boro económicamente más importantes son los evaporíticos continentales, que están asociados a sedimentos continentales y vulcanismo reciente, en términos geológicos. A partir de estos minerales se pueden obtener productos que tienen aplicación directa en distintos sectores de la industria, como ácido bórico (H_3BO_3), bórax anhidro ($Na_2B_4O_7$), bórax pentahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) y bórax decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$).

En Argentina, solo se encuentran depósitos de boro en evaporitas continentales, con un origen relacionado a actividad volcánica, cuencas endorreicas (hidrológicamente cerradas) y clima árido [28]. Estos depósitos están localizados en el noroeste argentino (NOA), particularmente en Salta, Jujuy y el norte de Catamarca. Los yacimientos más importantes que se encuentran en esta región son los de ulexita, tincalconita, hidroboracita y colemanita.

Las empresas a cargo de los distintos yacimientos comercializan los minerales extraídos en gran parte como materia prima cruda, y también con cierto grado de procesamiento, por ejemplo los concentrados de estos minerales y el refinamiento para obtener H_3BO_3 , algún tipo de bórax u óxido de boro (B_2O_3). Las empresas que se abastecen con capital extranjero son las que tienen mayor capacidad para procesar las materias primas, ya sea que lo hagan en plantas ubicadas cerca de los yacimientos o exportando los minerales hacia otros países. Las empresas nacionales, en su mayoría pequeñas y medianas (Pymes) que cuentan con yacimientos en el NOA, encuentran varias dificultades (como la falta de maquinaria adecuada o de personal capacitado) para realizar el procesamiento de los minerales extraídos, por lo que deciden exportarlo o venderlo a las empresas de mayor tamaño casi sin procesarlo. Como solución a este problema, se ha propuesto [29] aumentar el valor agregado a la producción de boratos, para que las empresas nacionales puedan ser más competitivas en el mercado.

La mayor parte de la producción mundial de boratos es destinada a cinco sectores industriales: fibra de vidrio, detergentes, vidrio y cerámica, agricultura y micronutrientes. Dentro de la industria cerámica, los compuestos de boro son importantes porque actúan como aditivos de sinterización, ya que a las temperaturas que se alcanzan dentro del horno se funden (su temperatura de fusión se encuentra alrededor de los $450\text{ }^\circ\text{C}$) y favorecen la liga vítrea [30,31]. Además, disminuyen la temperatura de sinterización de los materiales cerámicos, lo que implica un menor gasto de energía cuando se realiza el tratamiento térmico, y por lo tanto una disminución en los costos de producción [32,33]. Por otro lado, mejora las propiedades mecánicas de estos materiales a temperaturas intermedias [34].

La producción de compuestos de boro a escala industrial genera una cantidad considerable de desechos de boro, lo cual representa un problema ambiental, ya que si bien se considera un nutriente para las plantas, en elevadas concentraciones se vuelve tóxico. Se ha planteado el uso de arcillas [35] y otros materiales cerámicos [36] para la eliminación de boratos en agua, así como también la utilización de desechos de boro en etapas de producción dentro de la industria de la cerámica roja [37,38].

3.5. Sistema Al_2O_3 - B_2O_3

La alúmina y el óxido de boro forman un sistema binario, cuyo diagrama de fases se muestra en la figura 3.4 [39]. En dicho sistema, existen dos compuestos que resultan de la unión entre las partículas de Al_2O_3 y de B_2O_3 y que se denominan boratos de aluminio. Uno tiene fórmula $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ (que corresponde a una estequiometría 9:2 en Al_2O_3 y B_2O_3 , respectivamente) y es estable hasta aproximadamente $1900\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el otro tiene fórmula $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (estequiometría 2:1) y es estable hasta $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Para formulaciones que tienen más de 25 % p/p de B_2O_3 , se observa la formación de la fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ a partir de unos $450\text{ }^\circ\text{C}$, donde además aparece líquido que corresponde al B_2O_3 fundido.

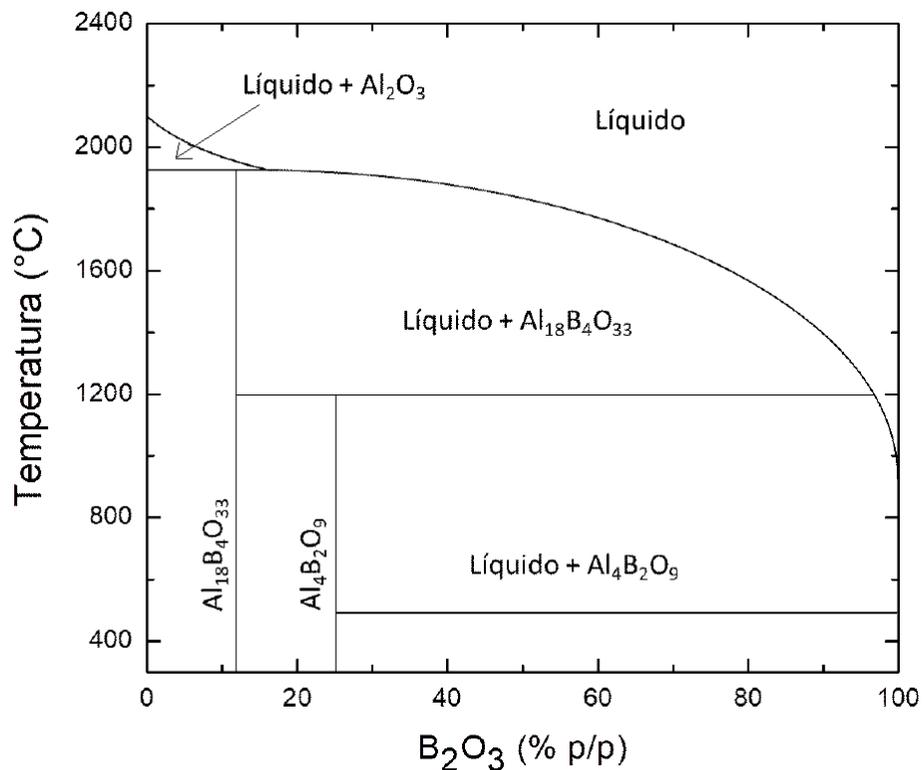


Figura 3.4: Diagrama de fases del sistema Al_2O_3 - B_2O_3 .

En el caso de la fase $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, existe cierta controversia debido a que también se propuso la fórmula Al_5BO_9 (estequiometría 5:1) para dicha fase. De los análisis químicos iniciales se obtuvo que la fórmula era $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, cuando no se podía obtener información de la estructura cristalina. Si bien más tarde se realizaron estudios estructurales en donde se concluyó que la fase correspondía a la composición Al_5BO_9 , se acepta a $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ como la fórmula correcta. A pesar de esto, todavía existen dudas en cuanto a la estequiometría correcta, en especial cuando la única técnica de caracterización empleada es la difracción de rayos X [40,41]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las composiciones

propuestas no son tan distintas entre sí y que la estequiometría real de un material está sujeta a cambios en la estructura cristalina por la presencia de imperfecciones en la red.

Existen distintas rutas de síntesis para obtener la fase $Al_{18}B_4O_{33}$, entre las que se encuentran la reacción sinterización, el método de combustión, el método de flujo, cristalización de sales fundidas y el método sol-gel [42–49]. La microestructura del material terminado puede tener una morfología variada, por ejemplo de tipo aguja, nanoalambres, nanotubos y nanovarillas [42,50–53].

En particular, la microestructura de tipo aguja brinda ciertas propiedades a la fase $Al_{18}B_4O_{33}$, como las que se enumeran en la tabla 3.2 [54]. Por otro lado, dicha fase presenta alta refractariedad (hasta 1300 °C) y estabilidad química en ciertos entornos [55]. Además, la presencia de agujas hace que se genere una elevada superficie expuesta en el material, lo cual le brinda propiedades catalíticas con potenciales aplicaciones en reacciones tecnológicas [56–58].

La principal aplicación que encuentra esta fase es como refuerzo en materiales compuestos de aluminio, ya que permite aumentar la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste [59], aunque también se ha propuesto para ser utilizada en aleaciones de magnesio [60].

Sumado a esto, las fases de borato de aluminio presentan una porosidad adecuada para su utilización como material aislante y filtrante [61–63]. Para compensar la pérdida parcial en las propiedades mecánicas que se atribuye a los materiales porosos, se ha propuesto estabilizar la fase $Al_{18}B_4O_{33}$ con zirconia [64].

Tabla 3.2: Propiedades del borato de aluminio $Al_{18}B_4O_{33}$.

Densidad (g/cm ³)	Longitud de aguja (μm)	Diámetro de aguja (μm)	Módulo de Young (GPa)	Dureza (Mohs)	Coeficiente de expansión térmica (1.10 ⁻⁶ K ⁻¹)	
					Axial	Radial
2,93	10–30	0,5–1	400	7	4,4	1,9

Si bien el borato de aluminio por sí solo se considera un material poroso, se ha propuesto [61] incorporar agentes porógenos en la formulación, lo cual puede mejorar sus propiedades aislantes. Como posible porógeno se puede utilizar el negro de humo (NH), un material de color negro que se presenta en forma de polvo o como gránulos finamente

divididos y que se obtiene de la combustión incompleta de diferentes hidrocarburos, gaseosos o líquidos, en condiciones controladas [65]. Este material se quema dentro del horno, por lo que si se mezcla adecuadamente durante la fabricación del cerámico puede contribuir a aumentar la porosidad del material. La incorporación del NH se debería hacer una vez que queda conformada la estructura del borato de aluminio, ya que si se agrega junto con las materias primas se quemaría prematuramente y no aportaría a la formación de poros adicionales. En el presente trabajo se plantea realizar una etapa de presinterizado, en donde ocurre la reacción mediante la cual queda establecida la estructura principal del material, y luego incorporar el NH a este material a fin de generar el aumento de porosidad luego de la sinterización.

4. Materiales y métodos

4.1. Esquema metodológico

El procedimiento experimental llevado a cabo en este trabajo consistió en dos etapas. En la primera etapa se mezcló alúmina comercial (Al_2O_3 , denominada alúmina A2G) con ácido bórico (H_3BO_3). Dicha mezcla se llevó al horno para realizar un presinterizado, donde se constituye la fase borato de aluminio $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ (BAp) [61]. La siguiente etapa comenzó con la molienda y fraccionamiento del BAp en cuatro partes. Una de estas fracciones se conservó como referencia, mientras que a las demás se les agregó distintas cantidades de negro de humo (NH) para analizar su efecto en la porosidad y otras propiedades. Luego del mezclado y secado en estufa, se disgregaron los compactos obtenidos y se realizó el conformado, consiguiendo probetas de forma cilíndrica. Cada una de las fracciones se separó en dos grupos para llevar a cabo la sinterización, la cual se realizó sobre uno de los grupos con una temperatura final de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ y sobre el otro con una temperatura final de $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

En términos generales, el procedimiento experimental se puede resumir en el esquema que se muestra en la figura 4.1.

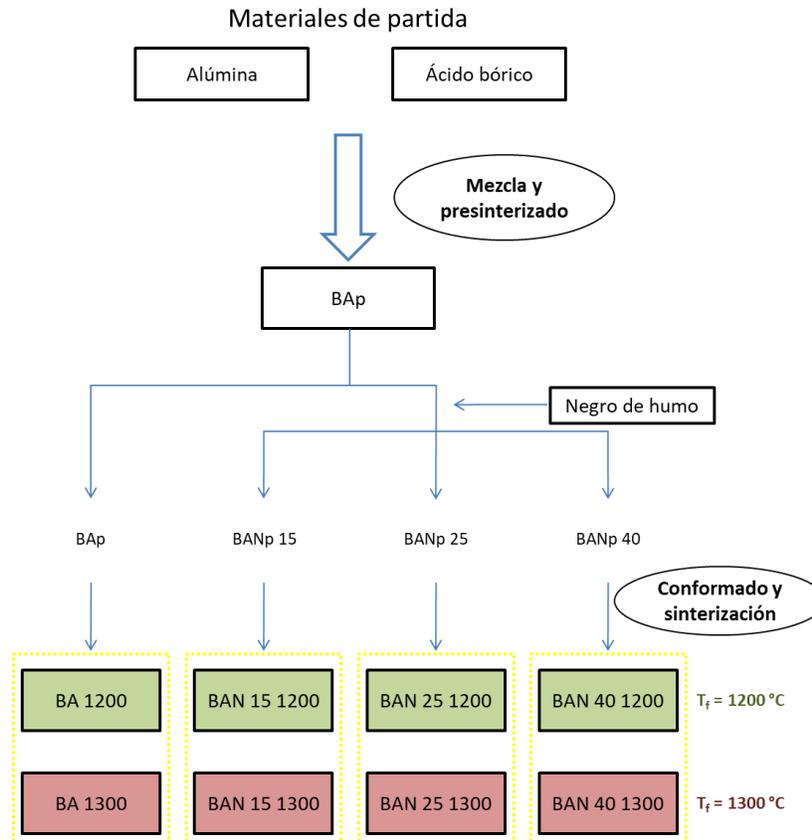


Figura 4.1: Esquema general del procedimiento experimental llevado a cabo en este trabajo. Las muestras obtenidas se indican en los recuadros coloreados (para referencia de nombres ver sección 4.3.2).

Tanto a las materias primas como a los compuestos sinterizados se les realizaron estudios mediante distintas técnicas con la finalidad de evaluar diferentes propiedades en los materiales finales.

4.2. Materias primas

Los materiales de los cuales se partió para llevar a cabo el experimento se obtuvieron de forma comercial y se analizaron utilizando distintas técnicas de caracterización. En el caso del ácido bórico, se le realizó un tratamiento previo para su adecuación.

Óxido de aluminio comercial (Al_2O_3): Alúmina A2G (ALCOA, USA). Se llevaron a cabo las técnicas de difracción de rayos X y dispersión láser para caracterizar este compuesto.

Ácido bórico (H_3BO_3): Producto comercial (Borax Argentina SA, Argentina), al cual se le realizó una molienda con morteros de ágata y de porcelana para disminuir el tamaño de partícula. Se realizó la separación por tamices sobre esta muestra y también se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y termogravimetría.

Negro de humo (NH): Producto obtenido a partir de desechos del petróleo [66]. Sobre este compuesto se llevó a cabo la técnica de DRX.

4.3. Procesamiento

4.3.1. Formación del borato de aluminio presinterizado

Debido a que se partió de H_3BO_3 como materia prima, se tuvieron que realizar los cálculos adecuados de modo de obtener la masa de B_2O_3 que reacciona en forma estequiométrica con la Al_2O_3 durante el tratamiento térmico para obtener borato de aluminio presinterizado (BAp). La relación aproximada es de 74 % p/p en Al_2O_3 y 26 % p/p en B_2O_3 . El H_3BO_3 da lugar al B_2O_3 según una reacción que ocurre en tres etapas (ecuaciones 4.1–4.3), la primera de las cuales involucra la pérdida de agua del reactivo, produciéndose HBO_2 . En la siguiente etapa, tiene lugar una combinación de moléculas de HBO_2 con pérdida de agua. En la última etapa ocurre la reacción que da lugar al B_2O_3 , nuevamente con pérdida de agua [61].



Se mezclaron 74,00 g de Al_2O_3 comercial con 46,18 g de H_3BO_3 que pasó a través de un tamiz de malla 100 (tamaño de abertura 149 μm), se introdujeron en un vaso de precipitados, se agregó etanol al 96 % y se llevó a agitación por una hora con buzo agitador y en platina a 300 rpm. El alcohol provee el medio para que las materias primas se mezclen de la forma más homogénea posible, ya que se forma una dispersión líquida.

Además de ser un solvente de uso común, tiene la ventaja de ser volátil, y se evapora fácilmente cuando el sistema se coloca en estufa para el secado. No se utiliza agua porque el ácido bórico es parcialmente soluble en ella, y además tarda más tiempo en evaporarse que el etanol.

Luego de agitar, se llevó la mezcla dispersada (con un poco de precipitado) a una cápsula de porcelana, se tapó con papel aluminio y se colocó en estufa a 60 °C durante 48 horas.

Después del secado, se realizó el presinterizado de la mezcla en un horno eléctrico con una rampa de 5 °C/min y una meseta de 800 °C durante 30 minutos. Se eligió esta temperatura para producir borato de aluminio presinterizado (BAp, ver figura 3.4), el cual se utilizó como materia prima para la fabricación de los materiales finales, ya que a partir de dicha temperatura se establece la estructura principal de la fase. No se utilizan temperaturas mayores porque eso implicaría un mayor gasto energético para obtener la misma fase. La razón por la cual el negro de humo (NH) no se agrega antes de realizar el presinterizado es que este se descompone en torno a los 800 °C, y no tendría sentido estudiar la porosidad generada por el mismo ya que no estaría presente al momento de la sinterización.

4.3.2. Conformado y sinterización

El BAp se molió en mortero de porcelana hasta obtener partículas con tamaños inferiores a 149 μm (malla 100), y de la masa total se separaron cuatro series de 20 g cada una. Una de esas series se dejó como blanco (BAp), y sobre las demás se agregaron distintas cantidades de NH, esperando que, con esas cantidades, se obtuvieran materiales cuyos valores de porosidad (P) fueran 15, 25 y 40 % superiores a la porosidad conseguida usando solo BAp luego de una sinterización a altas temperaturas (1200 °C y 1300 °C). Estas series se denominaron BANp 15, BANp 25 y BANp 40, respectivamente. En la tabla 4.1 se muestran las masas de NH calculadas para todas las mezclas.

Tabla 4.1: Masas de NH agregadas y masas totales de cada fracción antes de llevar a cabo la sinterización.

Serie	P adicional esperada (%)	Masa de NH (g)	Masa total (g)
BAp	0	0	20,00
BANp 15	15	2,12	22,12
BANp 25	25	4,03	24,03
BANp 40	40	8,05	28,05

En cada una de las fracciones que llevaban NH, se realizó el mezclado del BAp con las cantidades correspondientes, siguiendo los mismos pasos que en la mezcla previamente descrita de Al_2O_3 y H_3BO_3 (agregado de etanol en vaso de precipitados y agitación en platina con buzo magnético), y se dejó en estufa por 24 horas. Después del secado se homogeneizó la mezcla resultante deshaciendo aglomerados mediante el uso de mortero de porcelana para luego llevar a cabo el prensado de las pastillas.

Para la etapa de conformado se utilizó una prensa hidráulica manual y un probetero de 9,9 mm de diámetro interno, con los cuales se obtuvieron pastillas en forma de disco. Las masas adecuadas de BAp y BANp se tomaron a partir de los resultados de un ensayo previo, donde se estimó la cantidad de cada mezcla necesaria para conseguir discos con 3 mm de espesor aplicando una presión de aproximadamente 100 MPa. Las masas necesarias para conseguir estos espesores fueron de 0,65 g para BAp y de 0,55 g para BANp 15, BANp 25 y BANp 40. Se formaron 20 pastillas de cada fracción (80 pastillas en total).

Luego, se tomaron 7 pastillas de cada serie para llevar a cabo la sinterización en horno eléctrico con una rampa de 5 °C/min y una temperatura final de 1200 °C. Las restantes 13 pastillas de cada fracción se sinterizaron con la misma velocidad de calentamiento y una temperatura final de 1300 °C. En ambos casos el tiempo de permanencia en la temperatura final fue de una hora. De esta forma, se obtuvieron ocho series de pastillas sinterizadas, las cuales se identificaron teniendo en cuenta la cantidad de NH agregada antes de la sinterización y la temperatura final en el horno. Dichas series se denominan BA 1200, BAN 15 1200, BAN 25 1200, BAN 40 1200, BA 1300, BAN 15 1300, BAN 25 1300 y BAN 40 1300 (ver figura 4.1).

4.4. Técnicas de caracterización

4.4.1. Método de Arquímedes y medición diametral

Cuando se quiere estimar la densidad (δ) de una muestra cerámica sólida con una forma adecuada, se podría proceder de forma directa midiendo las dimensiones de la misma para obtener su volumen (V), y pesando la muestra para hallar su masa (m). Entonces, la densidad se determina como

$$\delta = \frac{m}{V}$$

Al hacer el cálculo por este método, se tiene en cuenta tanto a la estructura del sólido (esqueleto) como a la totalidad de los poros que hay en él. En la ciencia de los materiales, uno de los procedimientos llevados a cabo para obtener valores de densidad es el método de Arquímedes [67–69]. Este método permite determinar la densidad del material incluso cuando la geometría de la muestra presenta muchas irregularidades, y además permite cuantificar la proporción de poros abiertos presentes en el material. El método consiste en medir la masa de la muestra bajo tres condiciones distintas:

_ Masa seca (m_{seca}): La muestra se deja un tiempo en estufa previo a su pesada para asegurarse que no haya agua adsorbida sobre su superficie al momento de medir la masa.

_ Masa húmeda (m_{hum}): Se hace ingresar un líquido de trabajo en los poros abiertos del sólido (generalmente agua para las muestras sinterizadas y kerosene para muestras en verde, es decir, aquellas que todavía no han sido sometidas al proceso de sinterización). Para lograr esto, existen dos procedimientos posibles. En uno de ellos, la muestra se introduce en el líquido de trabajo, el cual se lleva a ebullición por un tiempo determinado. Durante la ebullición, el aire que se encontraba en los poros abiertos (aquellos que son accesibles al líquido) es reemplazado por el líquido de trabajo. En la otra metodología, se coloca la muestra en el líquido y se hace vacío sobre el sistema, lo cual provoca que el aire en los poros abiertos sea desplazado por el líquido.

Una vez finalizado el procedimiento de llenado de poros, se pesa la muestra, luego de haber eliminado el exceso de líquido sobre ella (evitando el posible vaciado de los poros).

_ Masa sumergida (m_{smg}): Se determina colocando la muestra en el líquido de trabajo, por medio de un accesorio que tiene un platillo conectado a la parte inferior de la balanza (ver figura 4.2).

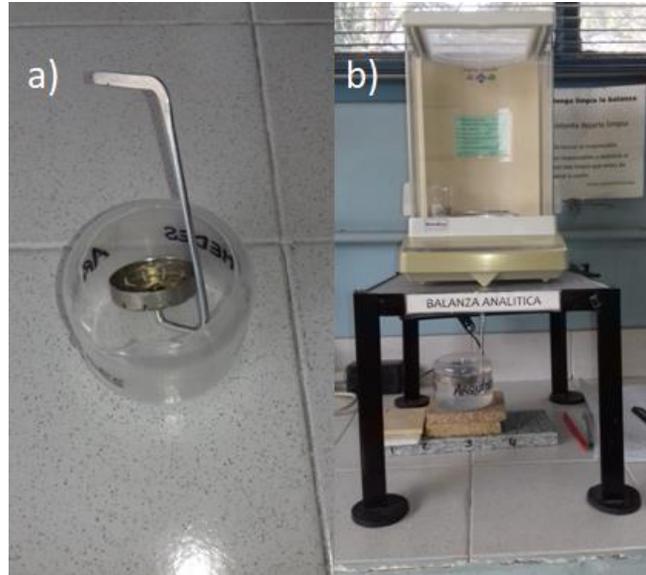


Figura 4.2: Accesorio usado para medir la masa sumergida por el método de Arquímedes (a) y arreglo de balanza-accesorio (b). La balanza analítica utilizada en este trabajo tiene una precisión de 0,1 mg.

Relacionando estas tres masas y la densidad del líquido (δ_{liq}), se pueden obtener los valores de distintas cantidades que son propias del material. Por un lado, el volumen de poro abierto (V_{pa}) queda expresado como

$$V_{pa} = \frac{m_{hum} - m_{seca}}{\delta_{liq}}$$

El volumen aparente (V_{ap}) se define como

$$V_{ap} = \frac{m_{hum} - m_{smg}}{\delta_{liq}}$$

La porosidad abierta porcentual (P) es

$$P = \frac{V_{pa}}{V_{ap}} 100$$

La densidad aparente (δ_{ap}) se expresa como

$$\delta_{ap} = \frac{m_{seca}}{V_{ap}}$$

La gravedad específica aparente (T):

$$T = \frac{m_{seca}}{m_{seca} - m_{smg}}$$

Esta última propiedad representa la densidad del material teniendo en cuenta solo el esqueleto que forma, no los poros abiertos (puede haber poros internos a los que no tiene acceso el líquido, los cuales quedan incluidos en esta densidad y no se puede obtener información sobre ellos por este método). Por lo tanto, sería de esperar que se mantenga aproximadamente constante para muestras obtenidas utilizando las mismas condiciones de sinterizado, sin importar la porosidad que tengan. Por su parte, la densidad aparente δ_{ap} incluye a los poros abiertos como parte del material, y entonces se espera que disminuya a medida que analizamos muestras con porosidades crecientes (sinterizadas bajo las mismas condiciones).

En este trabajo se estudiaron cuatro muestras de cada fracción por este método. El procedimiento para el llenado de los poros fue el que emplea vacío y como líquido de trabajo se utilizó agua.

Por otro lado, es posible determinar la contracción o expansión de una muestra sólida midiendo sus dimensiones antes y después del proceso de sinterización utilizando un calibre, con el fin de analizar dichos cambios. En este caso, por tratarse de probetas cilíndricas, se midieron sus diámetros y sus espesores.

4.4.2. Compresión diametral

Es un ensayo mecánico por el cual se puede determinar la resistencia al quiebre (σ_d) o esfuerzo de compresión de un material cilíndrico cuando se le aplica una fuerza o carga creciente a lo largo de su diámetro (ver figura 4.3) [70]. A medida que la muestra se somete a un esfuerzo cada vez mayor, su diámetro se modifica, y llega un punto en el cual la carga aplicada alcanza un valor tal que se produce el quiebre del material. Por medio de un programa de computadora conectado a la máquina de ensayos usada para aplicar la carga sobre la muestra, se registra σ_d en función de la deformación por compresión (ε), hasta que se produce el quiebre del material. A partir del diámetro inicial (D_i) y el diámetro en cualquier momento en el cual se está llevando a cabo el experimento (D_f), se determina ε .

$$\varepsilon = \frac{(D_f - D_i)}{D_i}$$

La resistencia máxima (σ_M) de cada muestra cilíndrica corresponde al valor que alcanza σ_d en el momento en que se produce la fractura de la muestra, y se puede calcular, conociendo el valor de la carga final (L) y el espesor de la muestra (T), mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_M = \frac{2L}{\pi D_i T}$$

En este trabajo se utilizó la máquina de ensayos INSTRON 4483 con una velocidad de avance de pistón de 0,5 mm/min y se obtuvieron gráficos de cinco pastillas de cada una de las fracciones sinterizadas.

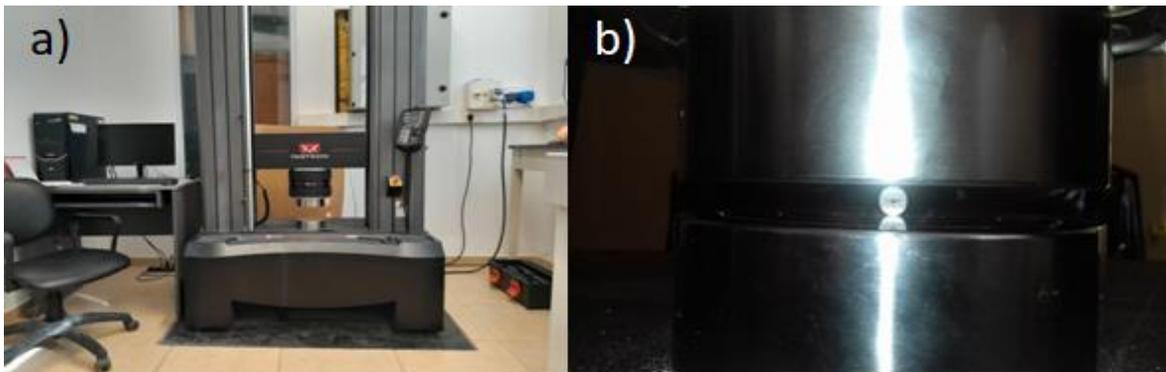


Figura 4.3: Máquina universal utilizada para realizar los ensayos mecánicos (a) e imagen de una muestra sometida al ensayo (b).

4.4.3. Difracción láser

Esta técnica, también conocida como dispersión de luz láser a bajo ángulo (LALLS, por sus siglas en inglés), se utiliza frecuentemente para calcular tamaños de partícula y para determinar distribuciones de tamaño en el rango entre 0,1 μm y 2000 μm [71]. Para llevar a cabo las medidas, se hace pasar un haz de luz láser a través de una muestra que tiene partículas en suspensión. La luz se dispersa en diferentes ángulos debido a los distintos tamaños de las partículas, y alcanzan un detector. Los patrones que se producen son característicos para cada tamaño de acuerdo con la Teoría de Mie, de modo que se puede

realizar un análisis matemático sobre estos patrones para obtener distribuciones de tamaño precisas y reproducibles [72].

Para poder realizar el ensayo, la muestra debe estar pulverizada y ser previamente suspendida en un líquido. Es importante que este líquido no la disuelva, para evitar alteraciones en la distribución de tamaño de las partículas. Para generar una buena dispersión, se suele agitar a la muestra dentro del líquido, ya sea de forma suave o utilizando ultrasonido.

En este trabajo se utilizó la técnica de difracción láser por medio del equipo Malvern Mastersizer 2000 [72] para obtener la distribución de tamaño de la Al_2O_3 comercial. El primer paso del procedimiento llevado a cabo para adecuar la muestra fue agregar una punta de espátula de la alúmina en un recipiente con agua destilada para formar la dispersión. Luego, dado que la alúmina A2G tiene un pH de dispersión óptimo que es básico, se agregaron unas gotas de NH_3 a fin de favorecer la misma. Después se llevó a sonicator durante 20 minutos (10 minutos de trabajo por 10 minutos de descanso, en intervalos de 10 segundos), y finalmente se agitó con imán para dispersar el precipitado que había quedado.

4.4.4. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX o XRD, por sus siglas en inglés) es uno de los métodos más usados para determinar la estructura cristalina de los materiales. En esta técnica se hace incidir un haz de rayos X monocromático sobre la superficie de una muestra. Las ondas son dispersadas por los átomos de la muestra que están en los planos cristalinos e interfieren entre sí, generando un patrón de difracción característico de la estructura cristalina. En el caso en que la muestra es un polvo policristalino, los movimientos relativos entre la fuente de rayos X, la muestra y el detector permiten registrar la intensidad de difracción en un rango 2θ , siendo θ el ángulo formado entre el haz incidente y el plano cristalográfico que genera la difracción (ver figura 4.4) [73]. Algunos arreglos permiten el movimiento tanto de la muestra como del detector, mientras que en otros solo el detector es móvil.

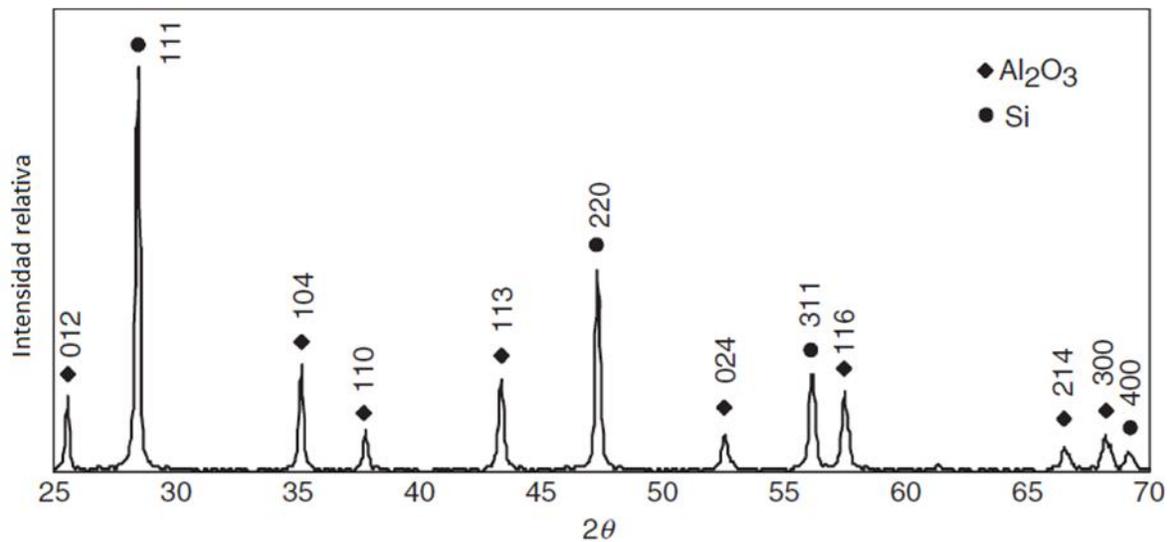


Figura 4.4: Patrón de difracción de una mezcla de alúmina y silicio. Los números de tres dígitos indican los índices de Miller de los correspondientes planos cristalográficos.

La DRX tiene dos aplicaciones principales, que son la identificación de fases cristalinas y las mediciones cuantitativas. La muestra a ser analizada generalmente se dispone en polvo y uno de los requerimientos principales sobre la misma implica que los cristales estén orientados aleatoriamente, dado que las muestras patrón que se utilizan para generar los difractogramas presentes en las bases de datos de los programas contienen cristales distribuidos al azar. Por lo tanto, si se quiere identificar una muestra usando un programa de computadora, para tener una mejor coincidencia entre los difractogramas experimentales y los estándares se trata de preparar la muestra de manera similar a como se prepararon los patrones.

En este trabajo se utilizó la técnica únicamente de modo cualitativo, para reconocer las fases cristalinas presentes en las materias primas y en los compuestos sinterizados.

En todos los casos se obtuvieron los difractogramas en el rango de 2θ de 3° a 70° utilizando el equipo Bruker D8 advance y una fuente de rayos X de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Para eso, se colocaron aproximadamente 0,5 g de muestra previamente pulverizada en el portamuestras, asegurándose que quede al nivel del mismo y sin dejar huecos. Para identificar las fases cristalinas presentes en cada muestra se analizaron los difractogramas comparando con la base de datos incorporada en el software Xpert.

4.4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es un tipo de microscopía no convencional muy utilizada para el estudio de superficies en una amplia variedad de muestras. Utiliza un haz de electrones, el cual se produce desde un filamento (cátodo) por aplicación de una diferencia de potencial y pasa a través de un ánodo hueco. Luego, por medio de un arreglo de lentes, los electrones (denominados electrones primarios) se enfocan sobre la muestra e interactúan con ella. En esta interacción pueden ocurrir distintos fenómenos:

_ Por un lado, los electrones primarios pueden ser desviados de sus trayectorias originales debido a la interacción con los átomos que están en la región superficial de la muestra. Se dice que los electrones son dispersados.

_ Además, el electrón primario puede desplazar a un electrón de valencia de un átomo, el cual adquiere cierta energía cinética y se denomina electrón secundario.

_ También puede ocurrir que el electrón primario desplace a un electrón interno del átomo, dejando un hueco que es ocupado por un electrón más externo. Este proceso genera un haz de rayos X que se puede emitir hacia el exterior o, debido a la elevada energía producto de la desexcitación electrónica, puede emitirse un electrón externo del mismo átomo, al cual se lo conoce como electrón Auger.

Los electrones que se emiten debido a alguno de estos fenómenos alcanzan un detector, y a partir de un sistema de procesamiento se obtiene una imagen de la muestra con profundidad de campo (ver figura 4.5). También se pueden detectar los rayos X producidos por la interacción, si se acopla un instrumento adecuado al SEM, lo cual permite identificar elementos químicos presentes en la muestra analizada [73,74].

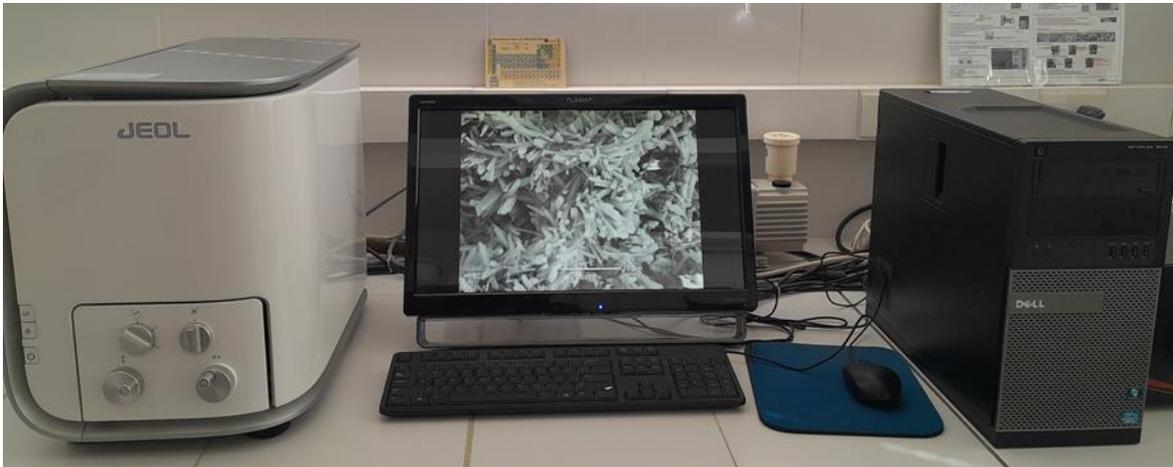


Figura 4.5: Equipo SEM JEOL JCM-6000 utilizado en este trabajo (izquierda) y computadora usada para procesar las señales (derecha). La imagen en pantalla muestra una de las micrografías obtenidas en este trabajo.

Para poder llevar a cabo la técnica, es necesario que la muestra sea conductora. En caso de que no lo sea por sí misma, se le aplica una capa de material conductor sobre su superficie (generalmente oro o plata).

En este trabajo se utilizó la técnica con el equipo SEM JEOL JCM-6000 para estudiar la morfología y el tamaño de las partículas, tanto en las materias primas como en los materiales sinterizados. Se obtuvieron imágenes con magnificaciones de hasta 6000 X y en todos los casos se aplicó una capa de plata sobre las muestras previo a su análisis. No se realizó una molienda sobre los compuestos sinterizados antes de realizar los ensayos porque eso hubiera implicado un cambio en la morfología de los materiales, y las imágenes no habrían sido representativas de la microestructura real de las muestras.

4.4.6. Método de separación por tamices

Este método permite obtener distribuciones de tamaño de partícula, y se puede usar como alternativa a la técnica de difracción láser para tamaños de grano por encima de los 20 μm . En una primera etapa se lleva a cabo la molienda del material a estudiar, dependiendo el tiempo de este proceso del rango de tamaño de partícula que se quiera obtener. Luego de haber molido la muestra, se la lleva a un arreglo de tamices dispuestos

uno encima del otro (ver figura 4.6), desde el de apertura más grande (ubicado arriba) hasta el de menor apertura (abajo). La muestra se coloca dentro del tamiz de mayor apertura y se agita el arreglo de tamices durante aproximadamente una hora. Una vez finalizada la agitación, se pesan las fracciones de la muestra que quedaron en cada uno de los tamices, y a partir de las masas medidas se construye un gráfico de cantidad de muestra en función del tamaño.



Figura 4.6: Arreglo de tamices usado para la separación por tamaño del ácido bórico.

La separación por tamices se utilizó en este caso para estimar la distribución de tamaño de partícula del ácido bórico previo a su empleo en la síntesis de las pastillas. Conviene usar este método ante la técnica de dispersión láser porque el H_3BO_3 es parcialmente soluble en agua. Se utilizaron 7 tamices con tamaños de apertura entre 44 y 710 μm .

4.4.7. Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG)

En los métodos de análisis térmico, una muestra es sometida a un programa de calentamiento programado y se mide alguna de sus propiedades en función de su

temperatura. A partir de los gráficos que resultan de estas medidas, se puede obtener información sobre los procesos físicos y químicos que tienen lugar en la muestra [71,75].

En el caso del análisis termogravimétrico (TG o ATG), una pequeña porción de la muestra se coloca sobre un soporte, que a su vez está dentro de un horno y conectado a una balanza. A medida que la temperatura de la muestra aumenta linealmente, se registra de forma continua su masa, que generalmente disminuye debido a procesos de evaporación o reacciones de descomposición que pueden tener lugar durante el calentamiento. El gráfico de masa en función de temperatura de la muestra, que se denomina termograma, proporciona información cualitativa y cuantitativa de estos procesos. Dependiendo del objetivo del trabajo que se quiera realizar, también puede ser útil la derivada de la curva TG (DTG), ya que brinda información sobre etapas y velocidades de reacción.

En el análisis térmico diferencial (ATD), se coloca la muestra y un material de referencia dentro del horno. La referencia utilizada debe ser inerte en el rango de temperaturas de trabajo. Por lo general, se realiza un programa de calentamiento o calentamiento/enfriamiento de manera que la temperatura del material de referencia aumente linealmente. A medida que el ensayo avanza, se registra la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y la referencia en función de la temperatura de la referencia, y se obtiene lo que se denomina termograma diferencial. El mismo se caracteriza por una línea de base, idealmente recta, y una serie de picos a ΔT positiva o negativa, los cuales indican cualitativamente si en la muestra hubo procesos endotérmicos o exotérmicos durante el calentamiento. En cada termograma se especifica a qué tipo de proceso corresponde ΔT positiva o negativa. El análisis ATD complementa al análisis TG, ya que durante el calentamiento de la muestra pueden tener lugar procesos en los que no varíe la masa.

En este trabajo se utilizó el equipo Rigaku EVO Plus II 8121 para obtener de forma simultánea los gráficos de ATD y TG de una mezcla de Al_2O_3 y H_3BO_3 a la que no se le realizó ningún tratamiento térmico. Se usó Al_2O_3 comercial como material de referencia y se utilizó un programa de calentamiento con una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y una temperatura final de $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Resultados y discusión

En este capítulo se mostrarán los resultados experimentales a los que se llegaron empleando las técnicas descritas en el capítulo anterior, junto con el análisis y discusión de los mismos. En primera instancia, se analizarán los resultados obtenidos a partir del estudio de las materias primas. Luego, se discutirán los resultados obtenidos para la mezcla sin tratamiento térmico y el material presinterizado. Por último, se mostrarán los resultados de los estudios realizados sobre los compuestos sinterizados.

5.1. Materias primas

5.1.1. Difracción de rayos X

Se realizaron los difractogramas de alúmina, ácido bórico y negro de humo. A continuación, se muestran los resultados.

En la figura 5.1 se muestra el difractograma de la alúmina comercial.

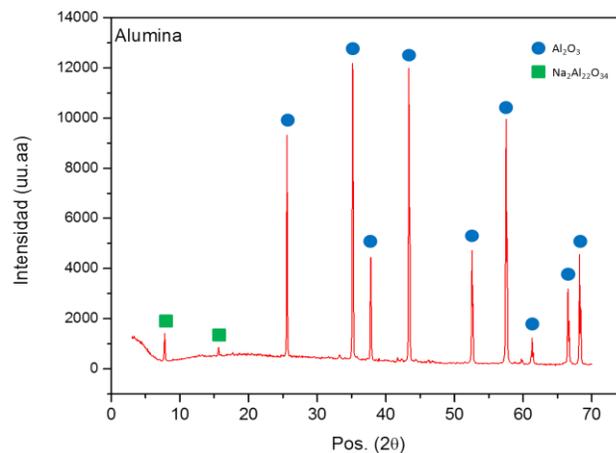


Figura 5.1: Difractograma de alúmina comercial.

Se utilizaron difractogramas de muestras patrón que están guardados en la base de datos del programa Xpert para comparar con los difractogramas experimentales. En este caso, los picos de mayor intensidad corresponden al compuesto Al_2O_3 (código de referencia 01-074-1081), con la excepción de los dos primeros, aproximadamente a $2\theta = 7,8$ y $2\theta = 15,7$, los cuales se pueden explicar por la presencia de $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ (código de referencia 01-076-0923). Los picos mencionados y su asignación a las fases Al_2O_3 y $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ se indican en la figura 5.1 con círculos y cuadrados, respectivamente. La presencia de una proporción minoritaria de $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ es común en alúmina de origen industrial.

En la figura 5.2 se muestra el difractograma del H_3BO_3 usado.

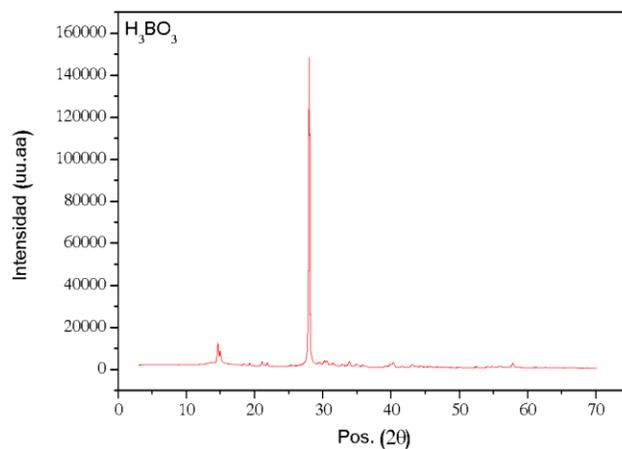


Figura 5.2: Difractograma de ácido bórico.

En este caso, de la comparación con la base de datos, se verificó que todos los picos observados corresponden al compuesto H_3BO_3 (código de referencia 01-073-2158).

Por último, en la figura 5.3, se observa el patrón de difracción del NH.

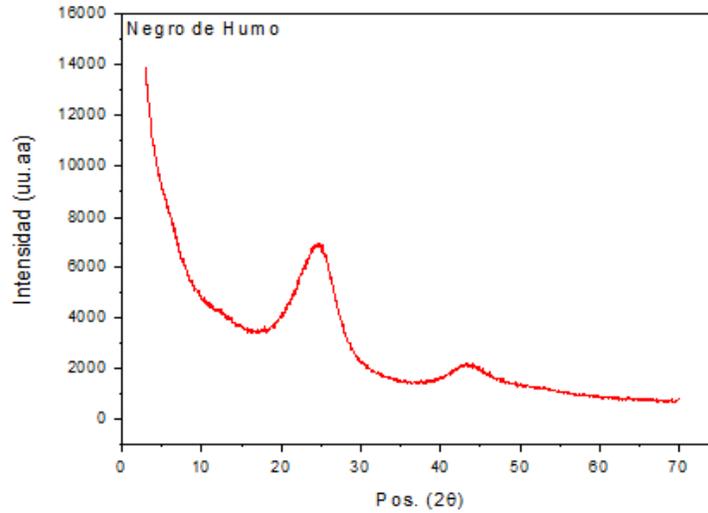


Figura 5.3: Difractograma de negro de humo.

En este difractograma se observan bandas muy amplias debido a que el material contiene regiones cristalinas y regiones amorfas. De la fase cristalina, aparece una señal alrededor de los 26 ° y otra a aproximadamente 43 °, que corresponden a las fases 002 y 10l, respectivamente [76–78].

5.1.2. Distribución de tamaño de partícula

5.1.2.1. Difracción láser

Se utilizó la técnica de difracción láser para obtener la distribución de tamaño de partícula de la Al_2O_3 . En la figura 5.4 se muestra un gráfico conjunto donde se observan la proporción de partículas (en volumen porcentual) como función del tamaño (en negro) y la distribución acumulada (en rojo). Se puede apreciar que las partículas tienen una distribución principalmente monomodal, con el mayor aporte en volumen para un tamaño de aproximadamente 13 μm . Además, la distribución abarca tamaños desde aproximadamente 1 μm a 100 μm . A fin de cuantificar las características de esta distribución, se muestran los valores de d_{10} , d_{50} y d_{90} , cada uno de los cuales da cuenta de

la fracción del volumen total ocupado al 10 %, 50 % y 90 %, respectivamente. Se encontró que los correspondientes valores son 4,214 μm , 12,037 μm y 35,571 μm .

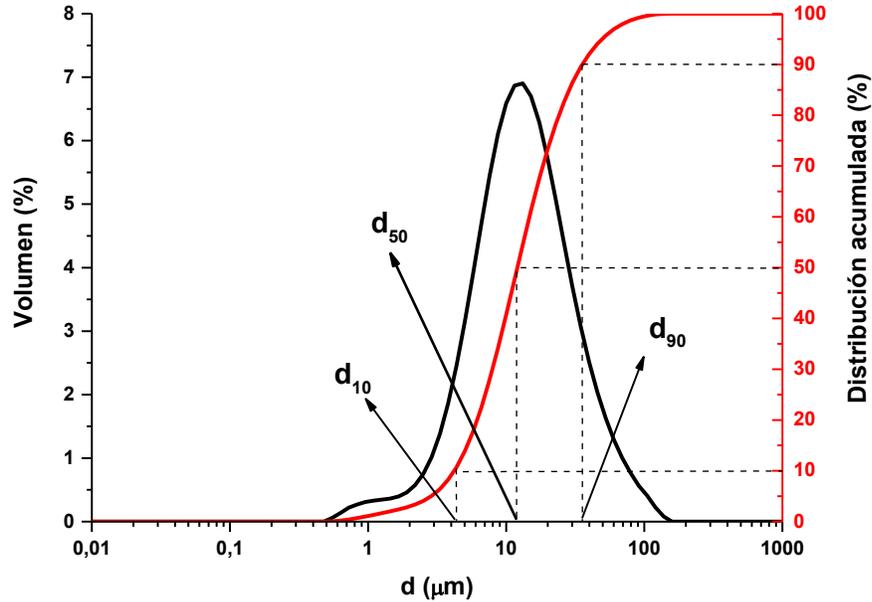


Figura 5.4: Gráfico conjunto que muestra la distribución de tamaño de las partículas de alúmina (en negro) y su distribución acumulativa (en rojo). Se presentan los valores de d_{10} , d_{50} y d_{90} .

5.1.2.2. Método de separación por tamices

Se estudió la distribución de tamaño de partícula del H_3BO_3 durante su acondicionamiento por molienda para lograr un mezclado más eficiente con la alúmina. Para ello, se llevó a cabo la molienda del H_3BO_3 empleando primero un mortero de ágata, y luego uno de porcelana. Después de moler una masa total de 113,48 g, se llevó a cabo el tamizado del polvo obtenido, empleando tamices de diferentes tamaños de abertura. La masa retenida en cada uno de ellos se muestra en la tabla 5.1, siendo la masa total retenida de 109,33 g.

Tabla 5.1: Masa de H_3BO_3 retenida en cada uno de los tamices empleados.

Malla nº	Tamaño de abertura (μm)	Masa retenida (g)
25	710	0,01
50	297	6,46
60	250	8,46
100	149	35,00
140	105	31,60
200	74	19,08
325	44	8,70
> 325	< 44	0,02

El porcentaje de H_3BO_3 que quedó en cada tamiz se muestra en la figura 5.5.

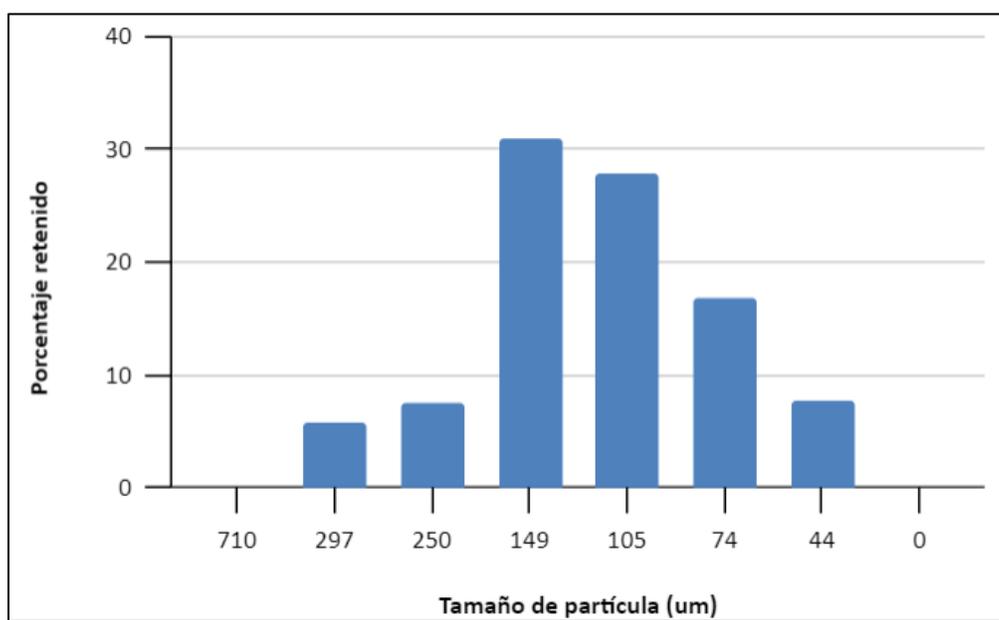


Figura 5.5: Distribución de tamaño de partícula para el H_3BO_3 usando el método de separación por tamices.

Se puede ver una tendencia en el gráfico obtenido hacia un comportamiento monomodal, con un máximo entre $105 \mu\text{m}$ y $149 \mu\text{m}$. El rango de tamaños analizado queda comprendido en el intervalo $44\text{--}710 \mu\text{m}$ y no se pueden discriminar tamaños por fuera de estos valores para la cantidad de tamices utilizada. Sin embargo, debe destacarse que la masa de las fracciones que están fuera del intervalo ($0,03 \text{ g}$) no es significativa con respecto a la masa total retenida.

Las fracciones de polvo con tamaños inferiores a 149 μm se utilizaron para realizar las mezclas con la Al_2O_3 . Esta elección se hizo al considerar las dimensiones adecuadas de las partículas de H_3BO_3 con las que se puede lograr una mezcla homogénea (mientras más pequeñas mejor) y el tiempo de molienda necesario para alcanzar tales dimensiones (demanda más tiempo alcanzar tamaños menores). Aquellas fracciones cuyos tamaños fueron superiores a 149 μm se volvieron a moler para conseguir las dimensiones requeridas.

5.1.3. Microscopía electrónica de barrido

Se inspeccionaron las materias primas por SEM y se tomaron imágenes de las mismas usando distintos aumentos (X 130, X 2000 y X 6000), las cuales se muestran en la figura 5.6. En el caso del ácido bórico, la muestra se extrajo de la fracción pasante malla 100 que fue molida y analizada por el método de separación por tamices.

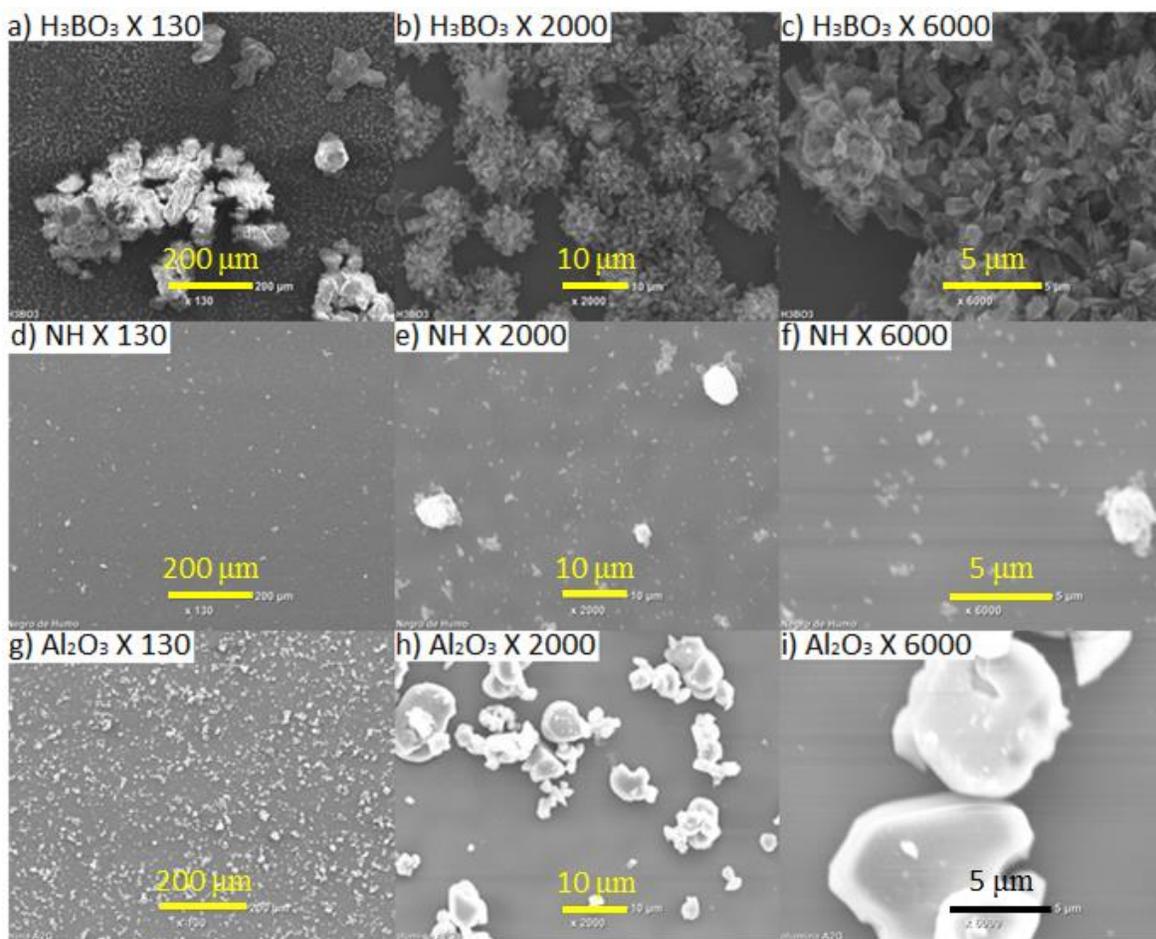


Figura 5.6: Imágenes SEM de ácido bórico (a)-(c), negro de humo (d)-(f) y alúmina (g)-(i) usando aumentos de 130 X, 2000 X y 6000 X.

A partir de estas imágenes se pueden estudiar la morfología, distribución y tamaño de las partículas para las diferentes materias primas.

En el caso del ácido bórico (figuras 5.6 a-c), se aprecian partículas con superficies irregulares y angulosas que forman aglomerados de tipo ramillete, cuyas dimensiones se encuentran a partir de $90 \mu m$ aproximadamente. Por otro lado, para el negro de humo (figuras 5.6 d-f), se puede ver que las partículas están más dispersas y son menos irregulares que las de ácido bórico, siendo sus dimensiones no mayores a $10 \mu m$. Similarmente, en el caso de la alúmina (figuras 5.6 g-i), las partículas se encuentran dispersas y tienen superficies curvas más suaves que las del ácido bórico, con dimensiones de hasta $10 \mu m$.

Estos resultados se pueden comparar, para el caso del ácido bórico y la alúmina, con los obtenidos anteriormente con las técnicas de distribución de tamaño de partícula. En

general se observa una buena correspondencia entre los tamaños analizados por estas técnicas. Para el caso del H_3BO_3 , las figuras 5.6 a-c permiten observar que la mayoría de las partículas tienen tamaños inferiores a la apertura del tamiz de malla 100 usado en el método de separación por tamices, de acuerdo con el tamaño de la fracción utilizada para esta observación. El hecho de que se formen aglomerados puede estar relacionado con las condiciones en que se forma la suspensión para poder llevar a cabo la toma de imágenes. Con respecto a la Al_2O_3 , el rango de tamaños es pequeño y las dimensiones de las partículas son cercanas al máximo de la distribución obtenida por el método de difracción láser (ver figura 5.6 g).

5.2. Mezcla Al_2O_3 - H_3BO_3 y BAp

5.2.1. Análisis térmico diferencial y termogravimetría

En la figura 5.7 se muestran simultáneamente los gráficos obtenidos mediante ATD y TG para la mezcla estequiométrica de alúmina y ácido bórico. Los tres picos iniciales en la señal ATD, endotérmicos y consecutivos situados en el rango de temperaturas entre 100 °C y 200 °C, se atribuyen a la deshidratación, como se mostró en las ecuaciones 4.1–4.3 en la sección de materiales y métodos. Estos picos en la curva ATD se corresponden con un descenso de un 15 % en el termograma TG, lo cual da cuenta de la pérdida de masa durante los procesos mencionados. Más adelante, entre 650 °C y 800 °C se observan dos señales térmicas en la curva ATD, amplias y difíciles de identificar asociadas con la formación incipiente de borato de aluminio a partir de alúmina y óxido de boro fundido.

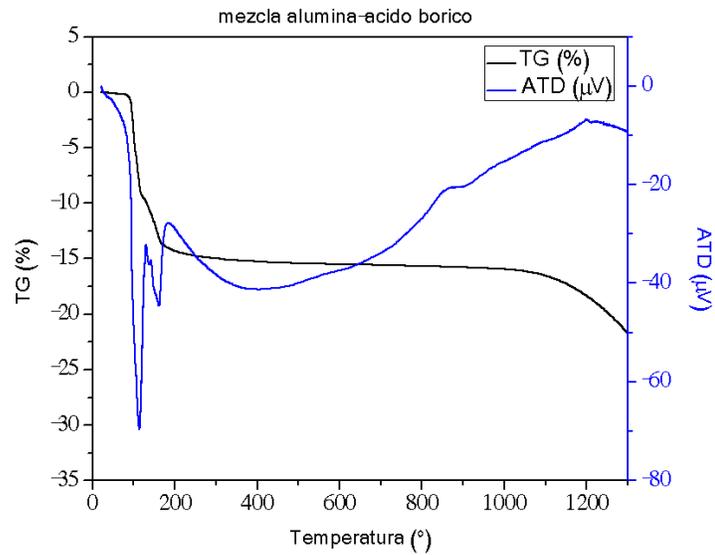


Figura 5.7: Termogramas obtenidos mediante las técnicas de TG (en negro) y ATD (en azul).

5.2.2. Difracción de rayos X

Con la finalidad de estudiar la evolución de las fases cristalinas durante el tratamiento térmico de los materiales de partida, se realizaron difractogramas antes y después de la etapa de presinterizado. En la Figura 5.8, se comparan los difractogramas del BAp con los de las materias primas que presentan fases cristalinas (los cuales ya fueron analizados en la sección 5.1.1).

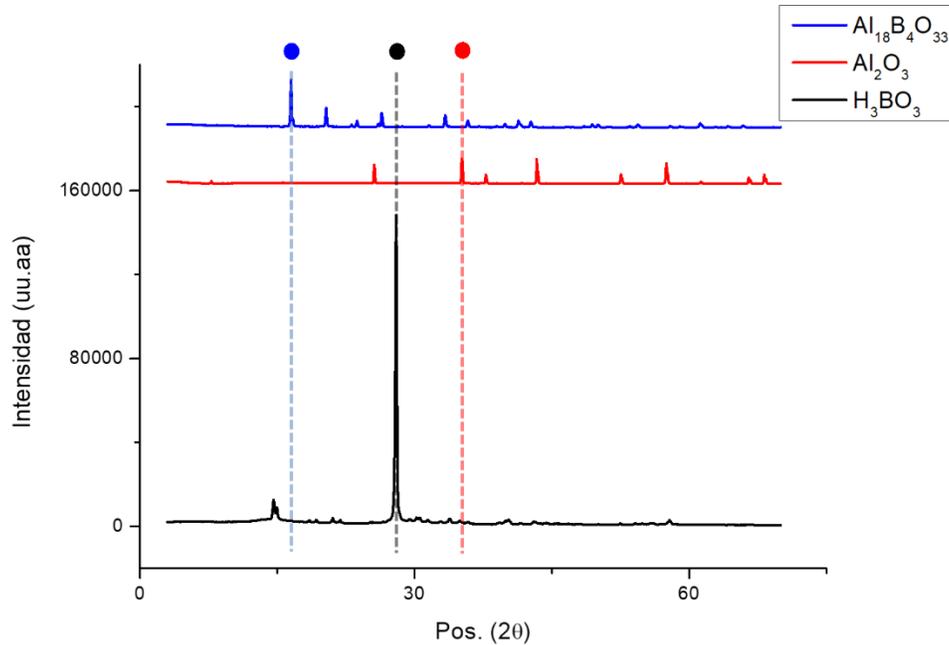


Figura 5.8: Difractogramas para el borato de aluminio presinterizado (en azul), alúmina comercial (en rojo) y ácido bórico (en negro). Las líneas punteadas y círculos azul, rojo y negro resaltan picos representativos de los respectivos materiales.

Podemos ver que los picos son distintos en cada caso, lo cual indica que efectivamente hubo una reacción en fase sólida luego de llevar la mezcla $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ al horno a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

5.3. Materiales sinterizados

5.3.1. Determinación de la porosidad y la densidad por el método de Arquímedes

Se pesaron cuatro muestras de cada uno de los materiales sinterizados y se obtuvieron los respectivos valores de densidad aparente (δ_{ap}), porosidad (P) y gravedad específica aparente (T), los cuales se compararon a las dos temperaturas finales de sinterización y en

función del agregado de NH. También se obtuvieron la densidad aparente y la porosidad para dichas muestras antes y después del secado (ver anexo).

En la figura 5.9 se muestra el gráfico de P en función del contenido de NH para las muestras sinterizadas a 1200 °C (en negro) y a 1300 °C (en rojo). Se observa una tendencia lineal y un aumento considerable en la porosidad al aumentar el contenido de NH en la formulación, desde aproximadamente 40 % hasta 65 %. Además, se aprecia que variar la temperatura de sinterizado de 1200 °C a 1300 °C prácticamente no altera las porosidades obtenidas.

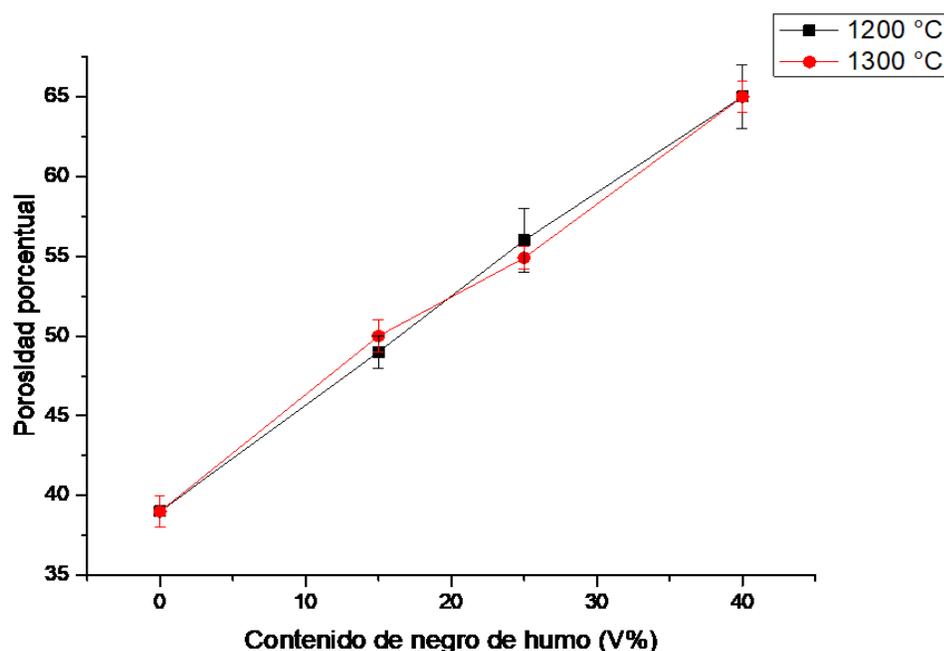


Figura 5.9: Gráfico de porosidad porcentual en función del contenido de negro de humo (en volumen %) para las muestras sinterizadas a 1200 °C (en negro) y 1300 °C (en rojo) antes del secado.

Si se comparan los resultados de la figura 5.9 con los valores de porosidad adicional proyectados con el agregado de NH al realizar las formulaciones (ver Tabla 4.1), se distingue que, si bien el NH incrementa la porosidad al ser incorporado en la formulación, cierta fracción del mismo no termina incidiendo en la porosidad final, lo que da cuenta de la eficiencia del mecanismo. Esta eficiencia, que es de aproximadamente un 60 %, sumado al comportamiento lineal de la porosidad porcentual en función del contenido de NH, podría ser útil para generar nuevas formulaciones con porosidades controladas.

En la figura 5.10 a se presentan los resultados de δ_{ap} en función del contenido de NH para las muestras sinterizadas a 1200 °C (en negro) y a 1300 °C (en rojo). En este caso la tendencia también es lineal y la densidad aparente disminuye al aumentar el contenido de NH, desde más de 1,6 g/cm³ hasta 1,0 g/cm³. Por otro lado, se muestran (ver figura 5.10 b) los valores de T en función del contenido de NH a las dos temperaturas de sinterización, en donde no se observan variaciones significativas al comparar las fracciones que se prepararon con NH. Este resultado es el esperado teniendo en cuenta que, de acuerdo a la definición de la T, no se contemplan los poros abiertos del material, sino solamente la fracción sólida (esqueleto) y los poros inaccesibles al líquido de trabajo. El hecho de que los valores de T se mantengan aproximadamente constantes indica que el agregado de NH no produce un cambio de fase de la fracción sólida de los materiales, de modo que en las muestras sinterizadas sigue estando presente la fase Al₁₈B₄O₃₃. También se encontró que tanto a 1200 °C como a 1300 °C los valores de T para las fracciones sin NH son alrededor de 6 % menores que los correspondientes a las fracciones preparadas con NH. Esto podría deberse a que el NH favorece la apertura e interconexión de los poros, provocando que aquellos poros que se encontraban cerrados en el presinterizado (y por lo tanto contemplados en el volumen que define a T) terminaron conectándose con el exterior y fueron permeables al líquido de trabajo al incorporar y quemar NH.

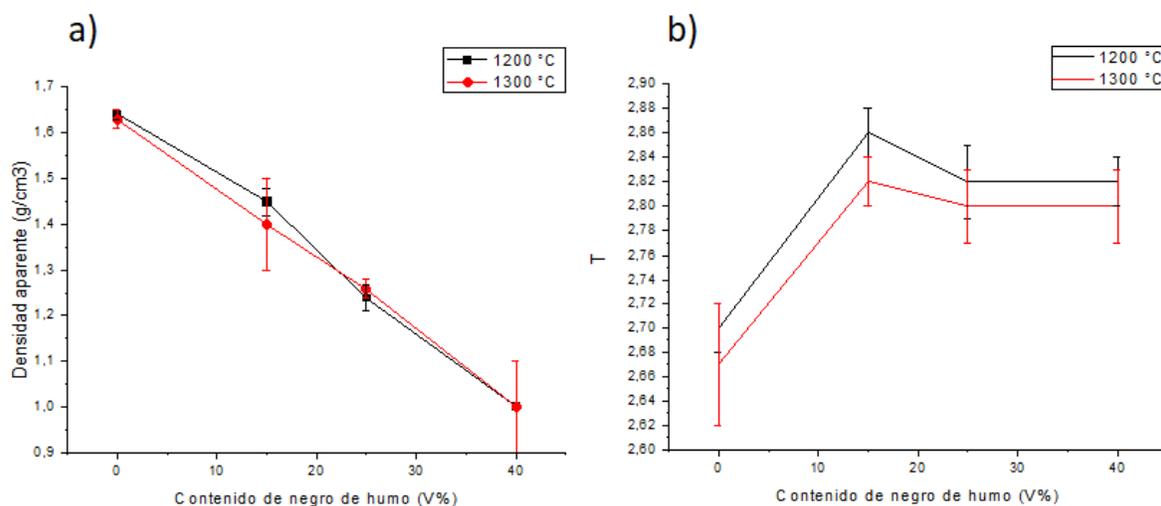


Figura 5.10: Gráfico de densidad aparente (en g/cm³) en función del contenido de negro de humo (en volumen %) para las muestras sinterizadas a 1200 °C (en negro) y 1300 °C (en rojo) (a) y gráfico de gravedad específica aparente en función del contenido de NH de las muestras sometidas a ambas temperaturas de sinterización (b).

En todos los casos se ve que para una misma cantidad de negro de humo en la composición inicial, los valores de P y δ_{ap} no se diferencian significativamente a las dos

temperaturas de sinterización, de modo que realizar el tratamiento térmico a 1200 °C o a 1300 °C no modifica estas dos propiedades.

5.3.2. Medición diametral

Se midieron seis muestras sinterizadas de cada serie con un calibre para comparar sus dimensiones respecto al diámetro interno del probetero (9,90 mm), el cual representa al diámetro de las muestras conformadas y antes de llevar a cabo la sinterización. A partir de estas mediciones se calcularon los diámetros promedio de cada serie, los cuales se muestran en la tabla 5.2. Se puede apreciar que en todos los casos las muestras se expanden levemente luego del sinterizado, y el grado de expansión con respecto al diámetro de las muestras antes del tratamiento térmico es similar en todos los casos (aproximadamente 3 % del valor inicial, ver tabla 5.2). A partir de estos resultados vemos que las temperaturas de sinterización utilizadas no modifican de manera apreciable el grado de expansión de las muestras, como así tampoco el agregado de NH en la formulación, y el pequeño cambio en los diámetros podría relacionarse con que no hay un cambio en la fase cristalina.

Tabla 5.2: Tamaño promedio de las muestras medidas con el calibre, grado de expansión con respecto al tamaño luego del conformado (tomado como el diámetro interno del probetero) y espesores promedio de las muestras.

Serie	Diámetro promedio (mm)	Porcentaje de expansión	Espesor promedio (mm)
BA 1200	10,20 ± 0,06	3,03 %	4,57 ± 0,06
BAN 15 1200	10,23 ± 0,03	3,33 %	3,6 ± 0,6
BAN 25 1200	10,2 ± 0,2	3,03 %	4,2 ± 0,2
BAN 40 1200	10,23 ± 0,07	3,33 %	4,2 ± 0,4
BA 1300	10,22 ± 0,05	3,23 %	4,61 ± 0,07
BAN 15 1300	10,26 ± 0,04	3,64 %	4,2 ± 0,2
BAN 25 1300	10,25 ± 0,04	3,54 %	4,1 ± 0,1
BAN 40 1300	10,20 ± 0,09	3,03 %	4,4 ± 0,5

A modo de complementar la información, se midieron los espesores promedio de las muestras, los cuales aparecen en la última columna de la tabla 5.2. Se puede apreciar que las series BA 1200 y BA 1300 tienen en promedio mayores espesores que las demás. Esto está relacionado con la masa tomada al momento de realizar el conformado de las probetas (0,65 g para la serie BAp y 0,55 g para las otras).

5.3.3. Compresión diametral

Se realizaron medidas sobre cinco muestras de cada serie. En primer lugar se obtuvieron los gráficos de esfuerzo de compresión (σ_d) en función de la deformación (ε) para cada muestra, a fin de hallar su resistencia máxima (σ_M , ver figura 5.11).

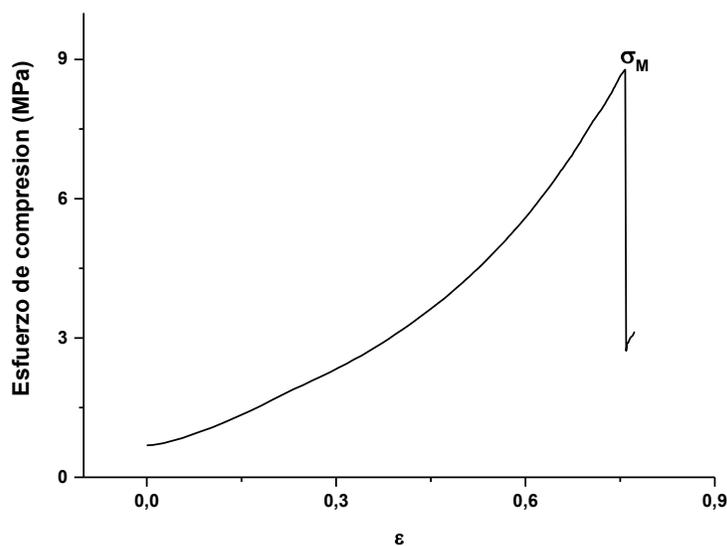


Figura 5.11: Gráfico de esfuerzo de compresión (en MPa) como función de la deformación obtenido a partir de una de las muestras de la serie BA 1200. Se indica la resistencia máxima, la cual tiene un valor de 8,8 MPa.

En la figura 5.12 se muestran los gráficos esfuerzo-deformación de muestras representativas de las series sinterizadas a 1200 °C. Se observa que las muestras con

mayores cantidades de NH previo a la sinterización tienen valores de resistencia máxima significativamente menores, lo cual está relacionado con el aumento de la porosidad.

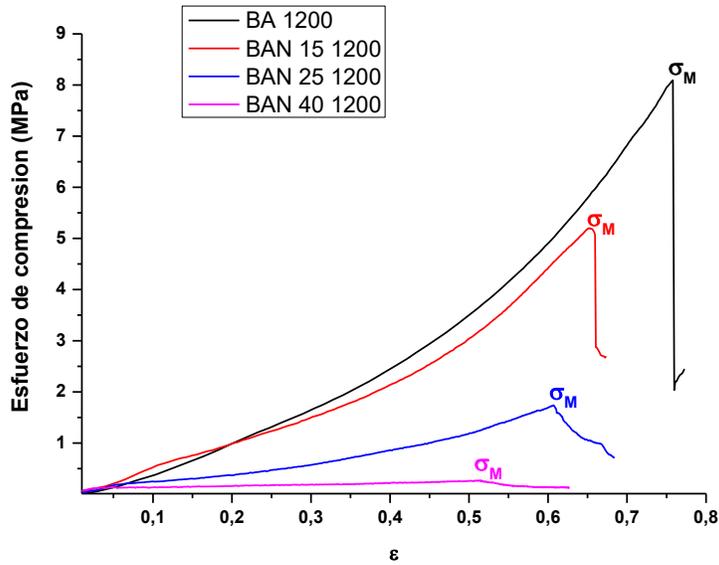


Figura 5.12: Gráfico esfuerzo-deformación de muestras pertenecientes a las series sinterizadas a 1200 °C, donde se observa la disminución de la resistencia a medida que aumenta el contenido de NH.

A modo de comparar los aspectos que presentan estos gráficos con mayor detalle, en la figura 5.13 se presentan las curvas obtenidas para una muestra de la serie BA 1300 con una de la serie BAN 40 1300. Se puede ver que en el caso de la muestra con mayor porosidad, la forma de la curva es más irregular, y se distinguen pequeñas oscilaciones alrededor del comportamiento general de la curva. Esto está relacionado con la aparición de fracturas en la microestructura del material durante el ensayo mecánico.

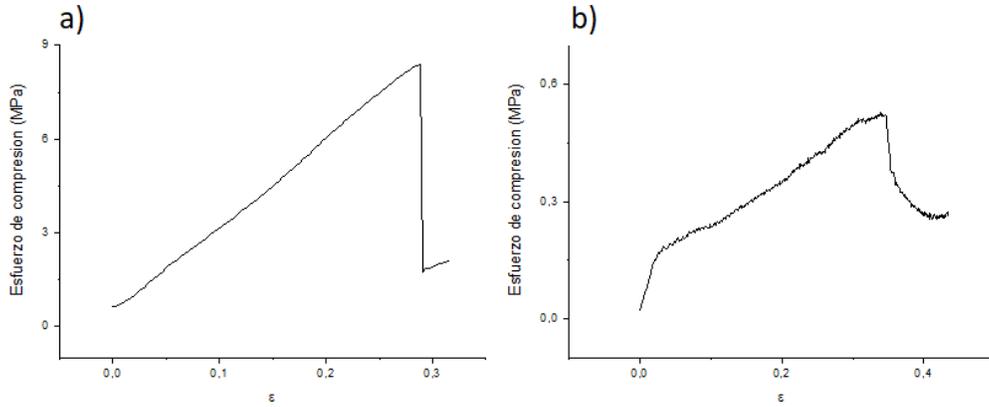


Figura 5.13: Gráfico esfuerzo-deformación de una muestra de la serie BA 1300 (a) y una muestra de la serie BAN 40 1300 (b), donde se aprecia la diferencia en la forma de las curvas.

Una vez obtenidos los valores de resistencia máxima, se promediaron para cada serie y se compararon los resultados en función del contenido de NH y la temperatura de sinterización, obteniendo los valores que se muestran en la figura 5.14.

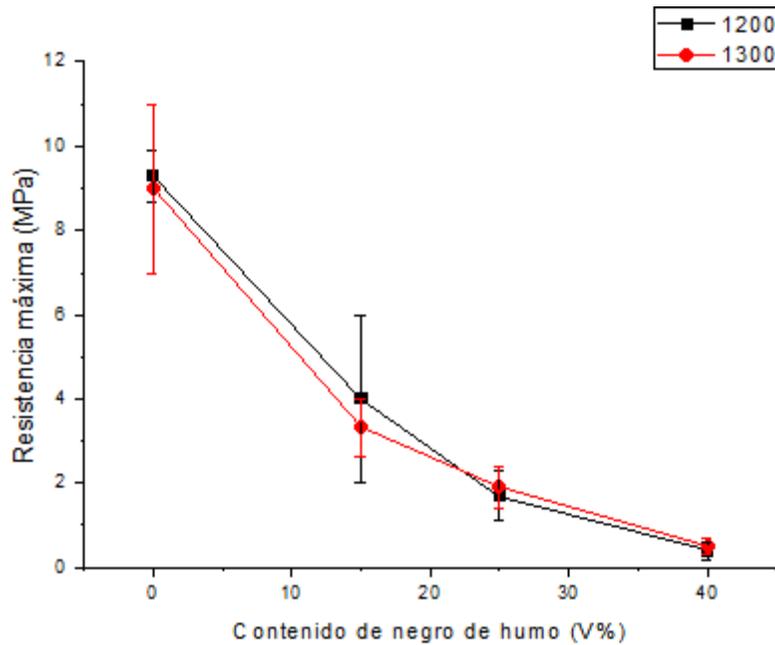


Figura 5.14: Gráfico de resistencia máxima (en MPa) para cada grupo de muestras con diferente composición inicial de negro de humo, sinterizadas a 1200 °C y 1300 °C.

Se puede observar que las muestras con mayor cantidad de negro de humo en su preparación presentan una menor resistencia al quiebre. Esto está relacionado con el aumento en la porosidad y la disminución de la densidad. No se aprecian variaciones significativas cuando se comparan los valores obtenidos a las dos temperaturas de sinterizado.

5.3.4. Difracción de rayos X

Se utilizó una pastilla molida de cada serie de muestras sinterizadas para realizar los correspondientes difractogramas, los cuales se muestran en las figuras 5.15 y 5.16. Cuando se comparan los resultados obtenidos para el BAp (ver figura 5.8) con los de las muestras sinterizadas, no se observan cambios importantes. Esto es consistente con el hecho de que el negro de humo se incorpora para aumentar la porosidad del material y no para generar modificaciones en la fase cristalina.

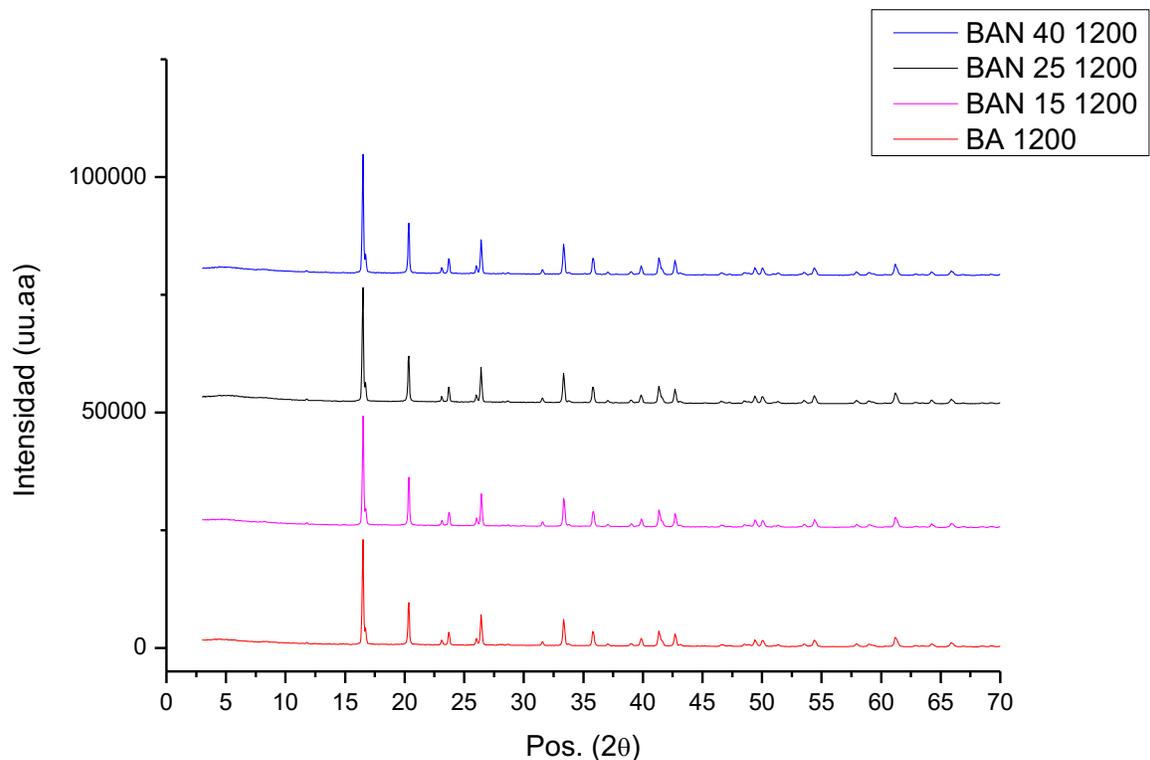


Figura 5.15: Difractogramas de los compuestos de sinterización a 1200 °C.

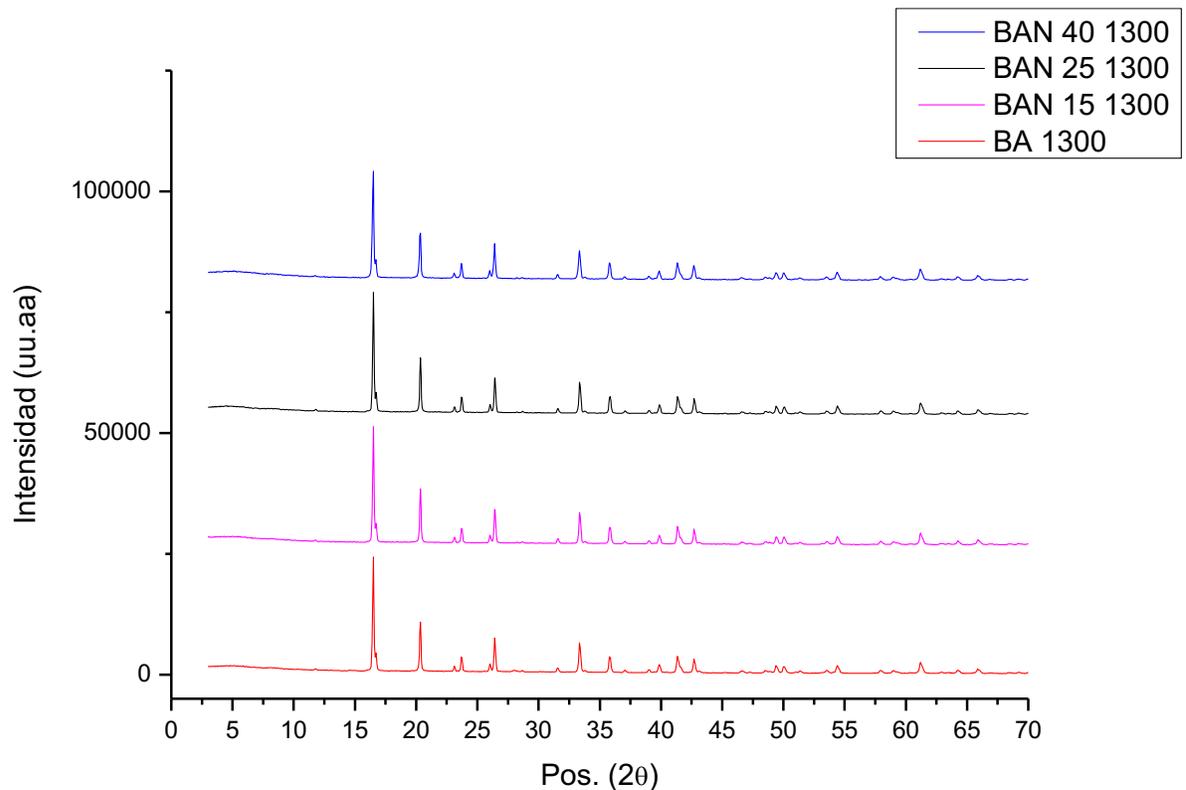


Figura 5.16: Difractogramas de los compuestos de sinterización a 1300 °C.

De acuerdo con la base de datos del programa Xpert, la fase con mayor correspondencia de picos es la que tiene fórmula $Al_{18}B_4O_{33}$ (código de referencia 00-032-0003), como se esperaba. Además, no se observan los picos correspondientes a las materias primas, lo cual indica que efectivamente hubo una transformación de fase durante el tratamiento térmico.

5.3.5. Microscopía electrónica de barrido

Se tomaron imágenes por SEM a diferentes magnificaciones de cada serie de los materiales sinterizados. En primer lugar se analizan los efectos de la temperatura y cantidad de NH en las formulaciones a iguales magnificaciones, y luego se discuten los

resultados a una misma temperatura de sinterización cuando cambia el contenido de NH, a distintos aumentos de las imágenes.

En la figura 5.17 se muestran las imágenes SEM de materiales representativos de cada una de las series a una misma magnificación. Se observa en todos los casos una única morfología en la microescala, la cual es de tipo aguja (con longitudes de hasta 10 μm , como se discutirá más adelante), encontrándose estas agujas entrelazadas y orientadas aleatoriamente. Además, en la microestructura observada por SEM se pueden distinguir poros de distinto tamaño, desde aproximadamente 2 μm hasta 100 μm . Al comparar las imágenes a una misma temperatura, se puede ver el aumento de la porosidad del material para las muestras con mayor contenido de NH, posiblemente debido a la formación de grietas y conexiones entre los poros cuando el NH se quema en la etapa de sinterización. Por otro lado, la morfología, tamaño y orientación de las agujas no cambian de manera apreciable, lo cual indica que el contenido de NH en la formulación no afecta significativamente a estas propiedades.

Cuando se comparan imágenes a igual contenido de NH y diferente temperatura de sinterización, no se observan cambios importantes en la porosidad y en la morfología de las agujas.

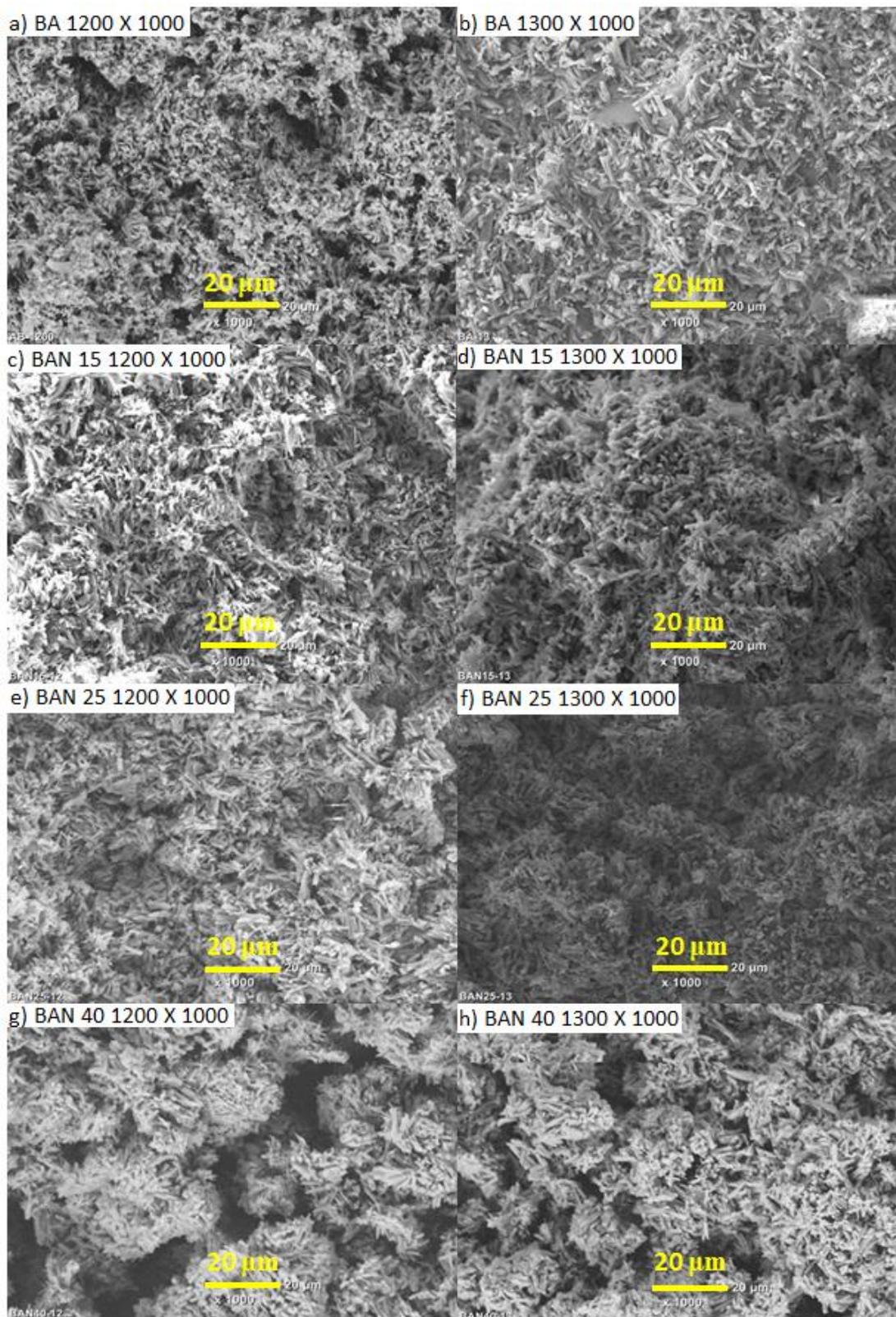


Figura 5.17: Imágenes SEM de muestras pertenecientes a las series sinterizadas a 1200 °C (izquierda) y a 1300 °C (derecha). En todos los casos la magnificación es de 1000 X.

En la figura 5.18 se muestran las imágenes SEM de las series sinterizadas a 1200 °C con distintos aumentos. Nuevamente se observan las agujas entrelazadas y con orientación aleatoria, las cuales se pueden apreciar mejor en las imágenes con mayor magnificación. En general, se puede ver el aumento en el tamaño de los poros en las muestras con mayor contenido de NH, al comparar imágenes de igual magnificación. No se ve afectada la morfología, el tamaño y la orientación de las agujas con la cantidad de NH. A partir de las imágenes con mayor aumento, se puede estimar la relación de aspecto diámetro/largo, la cual es de alrededor de 0,1, en acuerdo con lo mostrado en la tabla 3.2.

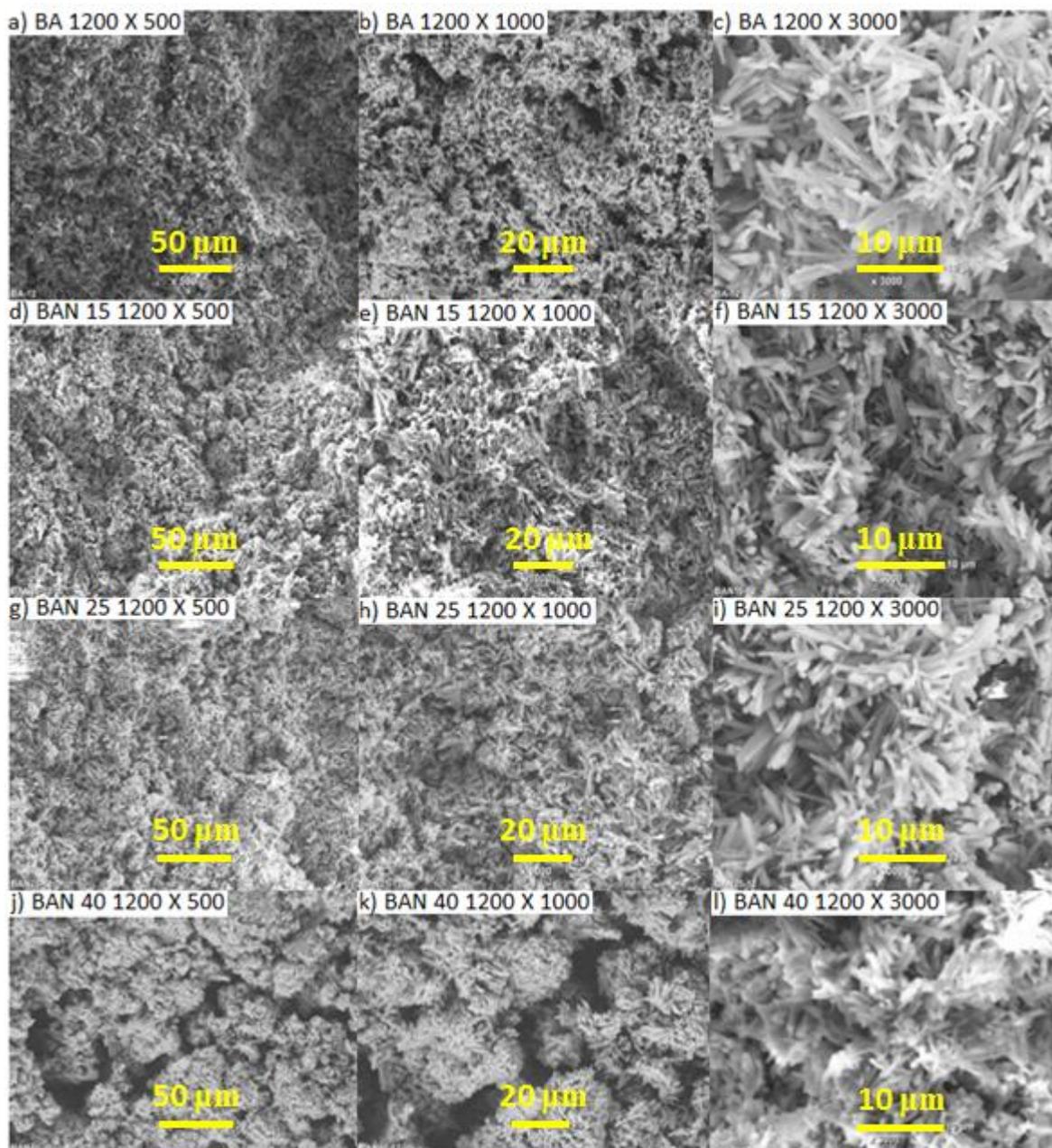


Figura 5.18: Imágenes SEM de las series sinterizadas a 1200 °C con aumentos de 500 X, 1000 X y 3000 X.

5.4. Discusión general de los resultados

En este trabajo, se estudió la posibilidad de incorporar NH en la formulación de BA como formador de poros.

En primer lugar, se planteó una reacción por etapas para la formación de B_2O_3 a partir de H_3BO_3 durante la presinterización, para luego formar la estructura principal del material junto con la Al_2O_3 . Esta serie de etapas se condicen con los resultados obtenidos mediante ATD-TG. Además, los ensayos de DRX realizados sobre el material presinterizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ mostraron la formación de una nueva fase, la del borato de aluminio de composición $Al_{18}B_4O_{33}$, por comparación con los difractogramas de las materias primas.

Además, se compararon los difractogramas de las muestras sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ y $1300\text{ }^\circ\text{C}$ con el del material presinterizado, en donde se observó que la fase BA no sufrió cambios importantes, por lo que el agregado de NH no modifica la fase cristalina, como así tampoco las diferentes temperaturas finales de sinterización.

Por otro lado, los estudios llevados a cabo por el método de Arquímedes indicaron que la porosidad abierta fue en aumento para muestras con cantidades crecientes de NH en su formulación, con una correspondiente disminución de la densidad aparente. En cambio, la gravedad específica aparente no cambió apreciablemente cuando se compararon las series con NH en su formulación, lo cual nos da otro indicio de que el agregado de NH no modifica la fase cristalina. La variación de la gravedad específica aparente entre las formulaciones con y sin NH puede estar relacionada con la apertura e interconexión de poros que genera el NH cuando se quema, dejando expuestos al líquido aquellos poros que de otra forma serían impermeables al líquido de trabajo y se considerarían junto con el esqueleto del material. Ninguna de las variables estudiadas por este método se vio modificada considerablemente por la temperatura final de sinterización.

A partir de las medidas realizadas con el calibre, se observó que las muestras sinterizadas tenían un diámetro levemente mayor al establecido para las correspondientes muestras en verde, indicando que hubo una expansión del material luego del tratamiento térmico.

Mediante el método de compresión diametral se comprobó que las muestras preparadas usando NH tenían menores valores de resistencia máxima que la serie BA, y que la resistencia disminuía para series con mayores cantidades de NH en su preparación. Esto muestra que el aumento de la porosidad está relacionado con una mayor fragilidad de las muestras. La temperatura de sinterización no afecta a la resistencia máxima en ningún caso.

Por último, las imágenes SEM permitieron notar la presencia de agujas como parte de la microestructura del material sinterizado, diferenciándose de la microestructura de las materias primas y por lo tanto respaldando los resultados obtenidos por DRX, donde se evidenció la formación de una nueva fase. De la comparación entre imágenes correspondientes a muestras con diferente cantidad de NH agregada antes de la

sinterización, se observó un aumento en la cantidad y tamaño de los poros conforme se estudiaron muestras con cantidades crecientes de NH en su formulación, así como la aparición de grietas en las imágenes de muestras pertenecientes a las series BAN 40 1200 y BAN 40 1300. Estas grietas habrían resultado de la interconexión de poros generada al quemarse el NH, en concordancia con lo propuesto al evaluar la gravedad específica aparente a partir del método de Arquímedes. La temperatura final de sinterización no produjo un cambio evidente en la microestructura del material ni en la porosidad. Esto último está de acuerdo con los resultados obtenidos para la porosidad a partir del método de Arquímedes.

6. Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron materiales con elevada porosidad partiendo, en primera instancia, de las materias primas Al_2O_3 y H_3BO_3 para formar la fase $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ en una etapa de presinterización, y luego del agregado de diferentes cantidades de negro de humo se realizó otro tratamiento térmico para aumentar la porosidad. Se utilizaron dos ciclos de calentamiento para la etapa de sinterización, uno con una temperatura final de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ y otro con una temperatura final de $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Se comprobó que la fase formada a partir del tratamiento térmico inicial fue la esperada, y que las fracciones a las cuales se les agregó NH mostraron un aumento en su porosidad abierta con respecto a la fracción sin NH. Además, se observó un aumento en la porosidad abierta a medida que se estudiaron muestras con cantidades crecientes de NH incorporadas antes de la sinterización. A pesar de esto, la estructura básica del material no resultó afectada por el agregado de NH.

Sumado a esto, se vio que las muestras con mayor porosidad fueron también las más frágiles al aplicar esfuerzo mecánico a lo largo de sus diámetros.

Por otro lado, se pudo observar que la temperatura final de sinterización no afecta a la porosidad abierta del material de manera apreciable, como así tampoco a su microestructura ni a su resistencia mecánica, concluyendo que la fabricación del material a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ resulta más adecuada en cuanto al ahorro energético.

Como conclusión final se puede decir que el NH es un buen agente formador de poros en las condiciones estudiadas, y el hecho de que se pueda aumentar la porosidad de la fase BA de manera simple permite proyectar nuevas formulaciones con NH teniendo un buen control en la porosidad del producto cerámico. A su vez, alienta la búsqueda de otros posibles porógenos, quizás productos de desecho industrial, así como también la búsqueda de materiales o mecanismos de producción que le proporcionen a este sistema la resistencia mecánica adecuada para promover su uso y agregar valor a los compuestos de boro, favoreciendo la competitividad comercial de la industria nacional.

7. Anexo

7.1. Comparación entre resultados de porosidad usando los valores de masa seca antes y después del secado

En este anexo se discutirá la variación en los resultados de la porosidad de las series BA 1200, BAN 15 1200, BA 1300 y BAN 15 1300 utilizando dos valores distintos de masa seca para las muestras: uno medido al comienzo del estudio con el método de Arquímedes y otro luego de haber secado en estufa las muestras que fueron tratadas en agua para la determinación de las masas húmeda y sumergida.

Durante el proceso para obtener las tres masas que nos permiten calcular la porosidad y la densidad aparente, es posible que la muestra pierda algo de material (ya sea durante el llenado de los poros abiertos cuando se hace el vacío, por manipulación con pinzas, por golpes, etc.). Es por eso que en este trabajo, luego de completar el ciclo de pesadas, las muestras se secaron en estufa y se volvió a medir su masa seca. En el método de Arquímedes, es importante que la muestra en estudio no sufra pérdida de masa durante el ciclo de pesadas, ya que la porosidad calculada será asociada en parte al volumen de los poros abiertos y en parte a la porción de muestra que se perdió, contribuyendo esto último a un error en la determinación. Si la diferencia entre la masa seca antes de empezar la determinación y la masa seca después de completar el ciclo es muy diferente, se recomienda realizar una nueva serie de medidas, obteniendo nuevos valores de masa húmeda y de masa sumergida. Cuando la diferencia entre masas secas es pequeña, no hace falta repetir el ciclo, y se pueden comparar los valores de porosidad y densidad aparente para dos determinaciones diferentes, una tomando los valores de masa seca iniciales (antes del secado) y otra con los valores de masa seca medidos luego de haber completado el ciclo (después del secado), usando en ambos casos los mismos valores de masa húmeda y masa sumergida.

En nuestro caso, para muestras con una masa del orden de 0,6 g, se observó que la diferencia entre los valores de masa seca antes y después del secado es del orden del 2 %. Esta variación en la medida no aporta un error significativo en la determinación de la porosidad, por lo que no fue necesario obtener nuevos valores de masa húmeda y masa sumergida. Para ejemplificar esto, la tabla 7.1 exhibe los resultados de la porosidad para

las muestras BA 1200, BA 1300, BAN 15 1200 y BAN 15 1300, considerando el valor de masa seca antes o después del secado.

Tabla 7.1: Porosidad abierta porcentual para muestras de BA 1200, BA 1300, BAN 15 1200 y BAN 15 1300 antes y después del secado.

Porosidad porcentual	T = 1200 °C		T = 1300 °C	
	BA 1200	BAN 15 1200	BA 1300	BAN 15 1300
Antes del secado	39,3 ± 0,4	49 ± 2	39 ± 2	49,9 ± 0,6
Después del secado	42,3 ± 0,4	50 ± 2	41,4 ± 0,9	50,3 ± 0,5

Como puede apreciarse, en general las variaciones en la porosidad por medir la masa seca antes o después del secado se encuentran alrededor del 2 %, lo cual es similar a la dispersión en la porosidad que se encuentra para una misma serie de muestras bajo iguales condiciones (alrededor del 4 %, ver figura 5.9).

Con estos resultados, podemos decir que la variación en la porosidad al considerar uno u otro valor de masa seca no es significativa, por lo que en la sección 5.3.1 se muestran los gráficos correspondientes a los resultados hallados utilizando los valores de masa seca iniciales.

7.2. Imágenes SEM de las series sinterizadas a 1300 °C

De forma complementaria al análisis realizado en la sección 5.3.5, se tomaron imágenes SEM a distintas magnificaciones de muestras representativas de cada una de las series sinterizadas a 1300 °C (ver figura 7.1), donde se observa un comportamiento similar al que se discutió para la figura 5.18.

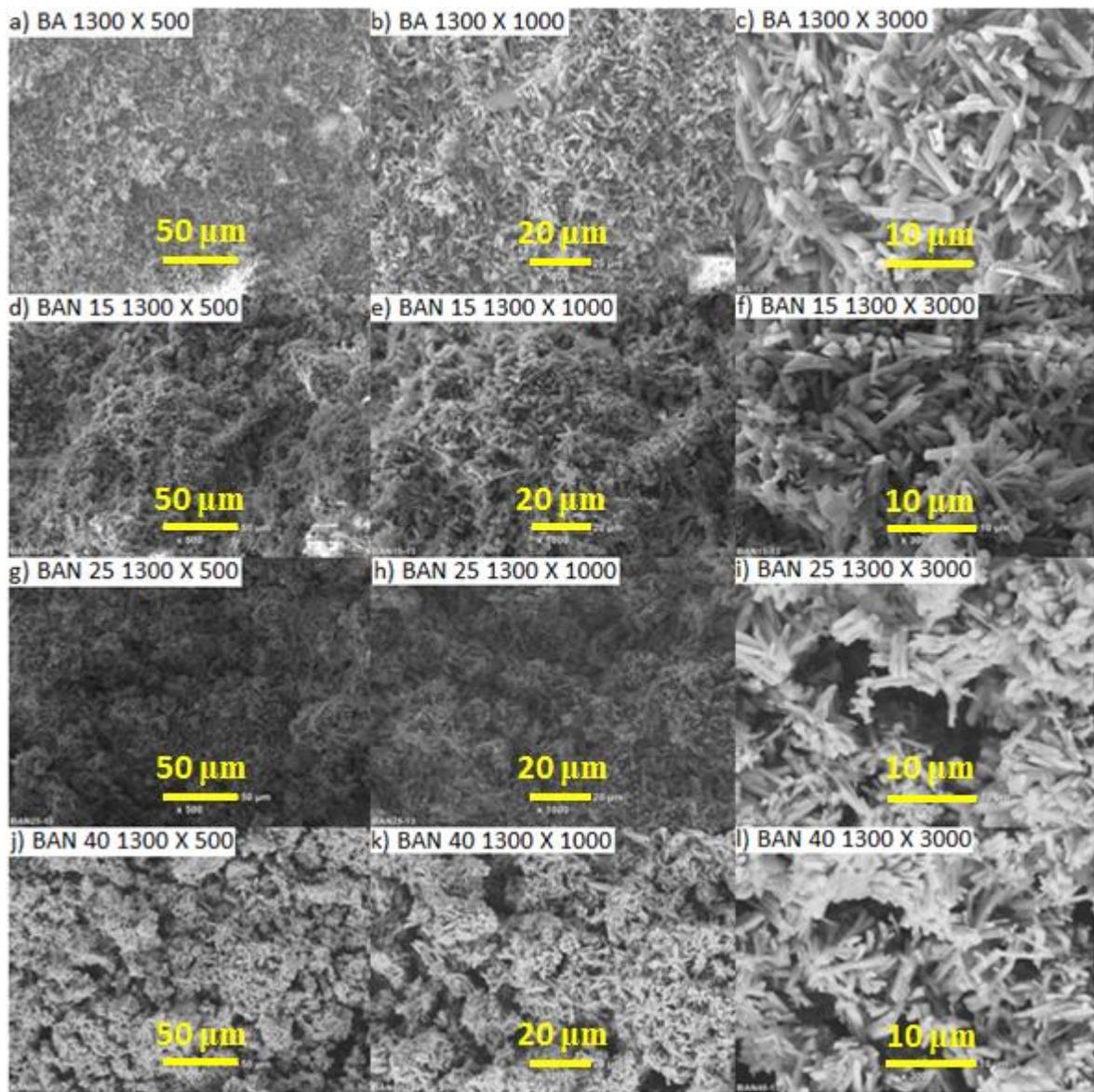


Figura 5.19: Imágenes SEM de las series sinterizadas a 1300 °C con aumentos de 500 X, 1000 X y 3000 X.

8. Referencias

- [1] E. Marí, Los materiales cerámicos: Un enfoque unificador sobre las cerámicas tradicionales y avanzadas, los vidrios, los cementos, los refractarios y otros materiales inorgánicos no metálicos, Librería y Editorial Alsina, 1998. ISBN: 978-950-553-055-7.
- [2] I. Y. Guzman, Certain Principles of Formation of Porous Ceramic Structures: Properties and Applications (a review), *Glass and Ceramics*, 60, 280–283, 2003. DOI: 10.1023/B:GLAC.0000008227.85944.64.
- [3] Y. Chen, N. Wang, O. Ola, Y. Xia, Y. Zhu, Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies, *Materials Science & Engineering*, 143, 2021. DOI: 10.1016/j.mser.2020.100589.
- [4] J. Liu, B. Ren, Y. Wang, Y. Lu, L. Wang, Y. Chen, J. Yang, Y. Huang, Hierarchical porous ceramics with 3D reticular architecture and efficient flow-through filtration towards high-temperature particulate matter capture, *Chemical Engineering Journal*, 362, 504–512, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.065.
- [5] A. Kocjan, Z. Shen, Colloidal processing and partial sintering of high-performance porous zirconia nanoceramics with hierarchical heterogeneities, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 3165–3176, 2013. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.004.
- [6] P. Gehre, A. Schmidt, S. Dudczig, J. H. Alkov, C. G. Aneziris, N. Child, I. Delaney, G. Rancoule, D. DeBastiani, Interaction of slip- and flame-spray coated carbon-bonded alumina filters with steel melts, *Journal of the American Ceramic Society*, 101, 3222–3233, 2018. DOI: 10.1111/jace.15431.
- [7] F. Akhtar, P. O. Vasiliev, L. Bergström, Hierarchically Porous Ceramics from Diatomite Powders by Pulsed Current Processing, *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 338–343, 2009. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02882.x.
- [8] J. Cesarano III, J. G. Dellinger, M. P. Saavedra, D. D. Gill, Customization of Load-Bearing Hydroxyapatite Lattice Scaffolds, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2, 212–220, 2005. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2005.02026.x.

- [9] Q. Fu, E. Saiz, M. N. Rahaman, A. P. Tomsia, Toward Strong and Tough Glass and Ceramic Scaffolds for Bone Repair, *Advanced Functional Materials*, 23, 5461–5476, 2013. DOI: 10.1002/adfm.201301121.
- [10] R. Chen, W. Jia, Q. Shan, Y. Ling, D. Lao, Y. Wang, S. Li, D. Hei, A novel design of Al₂O₃-ZrO₂ reticulated porous ceramics with hierarchical pore structures and excellent properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 1877–1886, 2019. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.007.
- [11] R. Faure, F. Rossignol, T. Chartier, C. Bonhomme, A. Maître, G. Etchegoyen, P. Del Gallo, D. Gary, Alumina foam catalyst supports for industrial steam reforming processes, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 303–312, 2011. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.009.
- [12] N. Travitzky, Processing of ceramic–metal composites, *Advances in Applied Ceramics*, 111, 286–300, 2012. DOI: 10.1179/1743676111Y.0000000073.
- [13] S. Roy, J. Gibmeier, V. Kostov, K. A. Weidenmann, A. Nagel, A. Wanner, Internal load transfer in a metal matrix composite with a three-dimensional interpenetrating structure, *Acta Materialia*, 59, 1424–1435, 2011. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.004.
- [14] E. C. Hammel, O. L. R. Ighodaro, O. I. Okoli, Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review, *Ceramics International*, 40, 15351–15370, 2014. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.06.095.
- [15] T. Ohji, M. Fukushima, Macro-porous ceramics: processing and properties, *International Materials Reviews*, 57, 115–131, 2012. DOI: 10.1179/1743280411Y.0000000006.
- [16] T. Ohji, Microstructural design and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics, *Materials Science and Engineering A*, 498, 5–11, 2008. DOI: 10.1016/j.msea.2007.09.104.
- [17] R. H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, Springer, 2008. ISBN: 978-0-387-73361-6.
- [18] E. S. Sorokina, A. K. Litvinenko, W. Hofmeister, T. Häger, D. E. Jacob, Z. Z. Nasriddinov, Rubies and Sapphires from Snezhnoe, Tajikistan, *Gems & Gemology*, 51, 160–175, 2005. DOI: 10.5741/GEMS.51.2.160.

- [19] R. J. Zollweg, The Alumina Arc Tube Wall Temperature of High Pressure Sodium Lamps, *Journal of the Illuminating Engineering Society*, 12, 275–281, 1983. DOI: 10.1080/00994480.1983.10748842.
- [20] L. Nasrat, A. Eid, M. Mohammed, Impact Alumina tri-hydrate and Silica Inorganic Fillers on the Electrical and Ultrasonic Properties of Non-Ceramic Insulators, *International Journal of Innovations in Engineering and Technology (IJJET)*, 9, 2018. DOI: 10.21172/ijjet.93.10.
- [21] C. Xue, D. Wang, J. Zhang, Wear Mechanisms and Notch Formation of Whisker-Reinforced Alumina and Sialon Ceramic Tools during High-Speed Turning of Inconel 718, *Materials*, 15, 3860, 2022. DOI: 10.3390/ma15113860.
- [22] D. Selvakumaran, N. Arunachalam, L. Vijayaraghavan, A. S. S. Balan, Performance Comparison of Sol-gel with White Alumina Abrasives for Grinding of Super Duplex Stainless Steel (SDSS), *Procedia Manufacturing*, 26, 1448–1458, 2018. DOI: 10.1016/j.promfg.2018.07.098.
- [23] L. A. Dergaputskaya, L. V. Serova, Effect of Different Types of Binders on the Properties of Thermal Insulators Obtained from Alumina Fibers, *Ukrainian Scientific-Research Institute of Refractories (UkrNIIO)*, 12, 8–11, 1990. DOI: 10.1007/BF01288896.
- [24] C. T. Kunioshi, O. V. Correa, L. V. Ramanathan, Gradient Nickel – Alumina Composite Coatings, *Materials Science Forum*, 530–531, 261–268, 2006. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.530-531.261.
- [25] V. Sarin, *Comprehensive hard materials*, Elsevier, 2014. ISBN: 978-0-08-096528-4.
- [26] W. G. Woods, An Introduction to Boron: History, Sources, Uses, and Chemistry, *Environmental Health Perspectives*, 102, 5–11, 1994. DOI: 10.1289/ehp.94102s75.
- [27] P. Argust, Distribution of Boron in the Environment, *Biological Trace Element Research*, 66, 131–143, 1998. DOI: 10.1007/BF02783133.
- [28] SEGEMAR–UNSAM, Boratos, Seminario de Estudios sobre el Ciclo Minerales – Materiales, *Publicación Técnica SEGEMAR – UNSAM*, 8, 2002. ISSN: 0329-5230.
- [29] M. Á. Tinte Montalbetti, S. K. Valdez, H. R. Flores, Análisis de la Industria de los Boratos del NOA para la Aplicación de Estrategias de Diferenciación, 3º Congreso Argentino de Ingeniería Industrial, COINI, 09, 2009.

- [30] M. F. Hernández, P. V. López, M. S. Conconi, N. M. Rendtorff, Effect of boron sources in the thermal behavior of a clay-based ceramics, *Open Ceramics*, 9, 2022. DOI: 10.1016/j.oceram.2022.100227.
- [31] I. D. Giovannelli Maizo, A. P. Luz, C. Pagliosa, V. C. Pandolfelli, Boron sources as sintering additives for alumina-based refractory castables, *Ceramics International*, 43, 10207–10216, 2017. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.047.
- [32] N.V. Mazura, I.A. Levitskii, Use of Colemanite for Improving the Quality of Unfritted Glazes, *Glass and Ceramics*, 65, 19–22, 2008. DOI: 10.1007/s10717-008-9010-9.
- [33] N. Ediz, A. Yurdakul, Characterization of porcelain tile bodies with colemanite waste added as a new sintering agent, *Journal of Ceramic Processing Research*, 10, 414–422, 2009.
- [34] F. Gol, E. Kacar, Z. G. Saritas, S. Cibuk, C. Ture, M. Arslan, F. Sen, The use of boron based materials on efficiency of environmentally friendly porous ceramics, *Environmental Research*, 216, 2023. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114454.
- [35] S. Karahan, M. Yurdakoç, Y. Seki, K. Yurdakoç, Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 36–42, 2006. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.06.048.
- [36] C. Sanfeliu, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, M. D. Marcos, Ceramic foam supported active materials for boron remediation in water, *Desalination*, 374, 10–19, 2015. DOI: 10.1016/j.desal.2015.06.020.
- [37] T. Uslu, A. I. Arol, Use of boron waste as an additive in red bricks, *Waste Management*, 24, 217–220, 2004. DOI: 10.1016/S0956-053X(03)00031-X.
- [38] T. Kavas, Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick, *Building and Environment*, 41, 1779–1783, 2006. DOI: 10.1016/j.buildenv.2005.07.019.
- [39] P. J. M. Gielisse, W. R. Foster, The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, *Nature*, 195, 69–70, 1962. DOI: 10.1038/195069a0.
- [40] M. Fisch, T. Armbruster, D. Rentsch, E. Libowitzky, T. Pettke, Crystal-chemistry of mullite-type aluminoborates $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ and Al_5BO_9 : A stoichiometry puzzle, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 70–80, 2011. DOI: 10.1016/j.jssc.2010.10.032.

- [41] R. X. Fisher, H. Schneider, Crystal chemistry of borates and borosilicates with mullite-type structures: a review, *European Journal of Mineralogy*, 20, 917–933, 2008. DOI: 10.1127/0935-1221/2008/0020-1831.
- [42] L. M. Peng, X. K. Li, H. Li, J. H. Wang, M. Gong, Synthesis and microstructural characterization of aluminum borate whiskers, *Ceramics International*, 32, 365–368, 2006. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.03.013.
- [43] M. F. Hernández, G. Suárez, C. Baudin, P. Pena Castro, E. F. Aglietti, N. M. Rendtorff, Densification of lightweight aluminum borate ceramics by direct sintering of milled powders, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 6, 374–383, 2018. DOI: 10.1080/21870764.2018.1539209.
- [44] J. Wang, G. Ning, Y. Lin, Chemical synthesis of $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whiskers via a combustion method, *Materials Letters*, 62, 2447–2449, 2008. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.12.017.
- [45] E.M. Elssfah, H.S. Song, C.C. Tang, J. Zhang, X.X. Ding, S.R. Qi, Synthesis of aluminum borate nanowires via a novel flux method, *Materials Chemistry and Physics*, 101, 499–504, 2007. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2006.09.001.
- [46] S. Peng, H. Jinwen, W. Wenwei, W. Xuehang, Preparation of aluminum borate whiskers by the molten salt synthesis method, *Ceramics International*, 39, 7263–7267, 2013. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.02.007.
- [47] R. K. Gupta, A. A. Al-Ghamdi, O. A. Al-Hartomy, F. Al-Hazmi, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, Synthesis and characterization of nanostructured aluminum borate by sol-gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64, 100–103, 2012. DOI: 10.1007/s10971-012-2833-4.
- [48] F. Maghsoodi, R. Naghizadeh, Characterization of $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ Ceramic Synthesized by the Sol-Gel, Precipitation, and Combustion Methods, *Applied Ceramic Technology*, 17, 1241–1248, 2020. DOI: 10.1111/ijac.13479.
- [49] J. Wang, G. Ning, X. Yang, Z. Gan, H. Liu, Y. Lin, Large-scale synthesis of $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9/\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whiskers via a novel method, *Materials Letters*, 62, 1208–1211, 2008. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.08.013.
- [50] I. E. Gönenli, A. C. Tas, Chemical preparation of aluminum borate whiskers, *Powder Diffraction*, 15, 104–107, 2000. DOI: 10.1017/S0885715600010927.

- [51] C. Cheng, X. X. Ding, F. J. Shi, Y. Cheng, X. T. Huang, S. R. Qi, C. Tang, Preparation of aluminum borate nanowires, *Journal of Crystal Growth*, 263, 600–604, 2004. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.052.
- [52] Y. Li, R. P. H. Chang, Synthesis and characterization of aluminum borate ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) nanowires and nanotubes, *Materials Chemistry and Physics*, 97, 23–30, 2006. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.06.023.
- [53] J. Zhou, D. Su, J. Luo, M. Zhong, Synthesis of aluminum borate nanorods by a low-heating-temperature solid-state precursor method, *Materials Research Bulletin*, 44, 224–226, 2009. DOI: 10.1016/j.materresbull.2008.03.023.
- [54] K. Suganuma, T. Fujita, G. Sasaki, N. Suzuki, Evaluation of strength and heat-resistance for aluminium-borate whisker reinforced AC8A aluminium alloy composite, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 41, 270–275, 1991. DOI: 10.2464/jilm.41.270.
- [55] S. P. Ray, Preparation and Characterization of Aluminum Borate, *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 2605–2609, 1992. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05622.x.
- [56] K. P. Peil, L. G. Galya, G. Marcelin, Acid and Catalytic Properties of Nonstoichiometric Aluminum Borates, *Journal of Catalysis*, 115, 441–451, 1989. DOI: 10.1016/0021-9517(89)90048-1.
- [57] S. A. El-Hakam, E. A. El-Sharkawy, Structural characterization and catalytic properties of aluminum borates–alumina catalysts, *Materials Letters*, 36, 167–173, 1998. DOI: 10.1016/S0167-577X(98)00021-4.
- [58] W. Wang, Y. Chen, Alumina-aluminium borates as solid acid catalyst, *Catalysis Letters*, 10, 297–304, 1991. DOI: 10.1007/BF00772084.
- [59] H. K. Lee, S. Zerbetto, P. Colombo, C. G. Pantano, Glass–ceramics and composites containing aluminum borate whiskers, *Ceramics International*, 36, 1589–1596, 2010. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.02.039.
- [60] M. Yoshida, S. Takeuchi, J. Pan, G. Sasaki, N. Fuyama, T. Fujii, H. Fukunaga, Preparation and characterization of aluminum borate whisker reinforced magnesium alloy composites by semi-solid process, *Advanced Composite Materials*, 8, 259–268, 1999. DOI: 10.1163/156855199X00254.

- [61] M. F. Hernández, G. Suárez, M. Cipollone, M. S. Conconi, E. F. Aglietti, N. M. Rendtorff, Formation, microstructure and properties of aluminum borate ceramics obtained from alumina and boric acid, *Ceramics International*, 43, 2188–2195, 2016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.002.
- [62] H. Luo, Y. Li, R. Xiang, S. Li, J. Luo, H. Wang, X. Li, Novel aluminum borate foams with controllable structures as exquisite high-temperature thermal insulators, *Journal of the European Ceramic Society*, 40, 173–180, 2020. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.018.
- [63] J. X. Li, T. Narita, J. Ogawa, M. Wadasako, In situ synthesis of porous ceramics with a framework structure of aluminium borate whisker, *Journal of Materials Science*, 33, 2601–2605, 1998. DOI: 10.1023/A:1004309403901.
- [64] J. M. Martinez, M. F. Hernández, F. Booth, P. V. Lopez, G. Suarez, M. S. Conconi, N. M. Rendtorff, Partially Stabilized Zirconia (3Y-ZrO₂) Aluminum Borate (Al₁₈B₄O₃₃) Needles Composite Materials by Direct Sintering, *Science of Sintering*, 53, 9–18, 2021. DOI: 10.2298/SOS2101009M.
- [65] Asociación Internacional de Negro de Carbón (ICBA), Guía del usuario de Negro de Carbón: Información de seguridad, Salud y Medioambiental, 2016.
- [66] A. Mocciaro, M. B. Lombardi, A. N. Scian, Ceramic Material Porous Structure Prepared Using Pore-Forming Additives, *Refractories and Industrial Ceramics*, 58, 54–57, 2017. DOI: 10.1007/s11148-017-0055-6.
- [67] ASTM International, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water C20–00, 2019. DOI: 10.1520/C0020-00R10.
- [68] R. Panneton, E. Gros, A Missing Mass Method to Measure the Open Porosity of Porous Solids, *Acta Acustica United With Acustica*, 91, 342–348, 2005.
- [69] Y. Salissou, R. Panneton, Pressure/mass method to measure open porosity of porous solids, *Journal of Applied Physics*, 101, 2007. DOI: 10.1063/1.2749486.
- [70] R. Li, L. Liu, Z. Zhang, H. An, Experimental Study of Brazilian Tensile Strength of Concrete Under Static Loads, *E3S Web of Conferences*, 206, 2020. DOI: 10.1051/e3sconf/202020601018.
- [71] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th edition, Cengage Learning, 2016. ISBN: 978-1-305-57721-3.

- [72] Malvern Instruments, Mastersizer 2000 User Manual, 2007.
- [73] Y. Leng, Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. ISBN: 9783527334636.
- [74] G. H. Michler, Electron Microscopy of Polymers, Springer Berlin, Heidelberg, 2008. ISBN: 978-3-540-36350-7.
- [75] M. S. Conconi, Técnicas de Análisis Térmico, capacitación CETMIC, 2022.
- [76] T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik, C. Pantea, T. W. Zerda, Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis, Carbon, 40, 929–937, 2002. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00224-X.
- [77] J. B. Aladekomo, R. H. Bragg, Structural Transformations Induced in Graphite by Grinding: Analysis of 002 X-Ray Diffraction Line Profiles, Carbon, 28, 897–906, 1990. Doi: 10.1016/0008-6223(90)90338-Y.
- [78] S. Lee, S. Lee, J. Roh, Analysis of Activation Process of Carbon Black Based on Structural Parameters Obtained by XRD Analysis, Crystals, 11, 153, 2021. DOI: 10.3390/cryst11020153.