

Evolución estructural de geles de mullita

M. SALES y J. ALARCON*

Departamento de Ciencias Experimentales. Campus de Borriol. Universidad Jaume I de Castellón. Castellón

* Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Valencia. Burjassot (Valencia).

Se ha llevado a cabo la síntesis de geles con tres composiciones nominales en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de una solución alcohólica de alcóxidos de silicio y de aluminio. Se obtuvieron geles precursores homogéneos con relaciones atómicas Al/Si 2:3, 3:1 y 9:1, que se trataron térmicamente entre 700 ° y 1500 °C. La evolución estructural de las fases se ha estudiado mediante espectroscopía infrarroja (IR), análisis térmico (ATD/TG), difracción de rayos X de polvo (DRX) y microscopía electrónica de barrido y de transmisión (MEB y MET).

La formación de una mullita rica en Al_2O_3 se detecta alrededor de 1000 °C para todas las muestras, desarrollándose la fase mullita completamente a 1400 °C. La composición química de las mullitas cambia en función de la temperatura de calcinación, como se deduce del estudio de los parámetros de celda unidad.

La observación de las muestras mediante MEB y MET indica la formación de partículas submicrométricas cuyo tamaño está relacionado con el de las partículas del gel de partida.

Palabras clave: Mullita, Sol-gel, Evolución estructural, Microanálisis, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Structure evolution of mullite gels

Gels with three different nominal composition, Al/Si ratios 2:3, 3:1 and 9:1, in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system have been prepared by sol-gel from alcoholic solutions of alkoxides. The structural evolution of thermal treated gels was followed by infrared spectroscopy (IR), thermal analysis (DTA/TG), X-ray powder diffraction (XRD) and electron microscopy (SEM and TEM).

The formation of Al_2O_3 -rich mullite has been detected around 1000 °C for all compositions. For all samples a fully development of mullite was attained at 1400 °C. The change in chemical composition of mullite as a function of thermal treating was inferred from the values of the lattice parameters.

SEM and TEM observations indicated the formation of submicrometer particles which sizes were maintained nearly constant from the starting gels to crystalline phases

Key words: Mullite, Sol-gel, Structural evolution, Microanalysis, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

1. INTRODUCCIÓN

La única fase estable en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la mullita, cuyas propiedades son de conocida importancia tecnológica por su gran resistencia mecánica a altas temperaturas y sus características ópticas (1). A pesar de ello, es todavía necesario un estudio básico de la termodinámica, la cinética y la estructura cristalina de la mullita para esclarecer algunos aspectos no muy desarrollados.

Inicialmente la mullita se sintetizaba mediante la descomposición térmica de la caolinita, obteniendo mullita como producto final con eliminación de SiO_2 . El método sol-gel se ha aplicado más recientemente a la preparación de aluminosilicatos. Concretamente, en la síntesis de mullita pura se han usado dos vías de síntesis que difieren en el grado de homogeneidad del precursor. Así, cuando se alcanza el nivel atómico de homogeneidad química la formación de mullita se observa a aproximadamente 980 °C como una reacción exotérmica (precursor monofásico); mientras que, si la homogenei-

dad sólo se consigue a nivel nanométrico (precursor difásico) la formación de mullita se retrasa hasta temperaturas alrededor de 1200 °C. En ambos casos la cinética de formación de mullita sigue un proceso de nucleación y crecimiento; aunque en el primer caso el proceso de mullitización es consistente con un mecanismo controlado por la velocidad de nucleación, mientras que en los precursores difásicos la velocidad de crecimiento de los granos de mullita está controlada por la disolución de las partículas de alúmina en la fase amorfa rica en sílice (2,3).

La estructura de la mullita puede pensarse como derivada de la desordenada silimanita $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, por intercambio de Al^{+3} por Si^{+4} y la pérdida de aniones oxígeno (4). La fórmula química es $[\text{Al}_2]^{VI}(\text{Si}_{2-2x}\text{Al}_{2+2x})^{IV}\text{O}_{10-x}$ y corresponde a una fase cristalina con composición variable, es decir, una solución sólida. De esta forma, para acomodar la variación composicional, la mullita desarrolla una estructura inconmensurable cuya periodicidad varía con la composición. La existencia de una fase metaestable tetragonal y

la transición tetragonal \leftrightarrow ortorrómbica ha sido objeto de interés desde hace tiempo. Cameron (5) indicó la posibilidad de obtener una fase tetragonal para x igual a 0,65 (79 mol % Al_2O_3), aunque hasta el momento no se conocían mullitas con contenido en Al_2O_3 mayor del 77,3 mol % Al_2O_3 . Schneider ha postulado recientemente la existencia de una mullita ortorrómbica metaestable con $a > b$ con relación atómica Al/Si de 8:1 ($x=0,67$, 80,2 mol % Al_2O_3).

Nuestro grupo de investigación está trabajando principalmente en la síntesis de materiales con propiedades ópticas, bien en nuevas fases o en la obtención de materiales conocidos a menor temperatura (6,7). De ello se deriva nuestro interés en fases dopadas con metales de transición con estructura mullita desarrolladas mediante un método de síntesis que alcance un alto grado de reacción a baja temperatura y permita controlar la microestructura. El propósito de este trabajo es la síntesis y el estudio de fases no dopadas en el sistema binario, con tres composiciones, que corresponden a las relaciones molares de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 1:3, 3:2 ($x=0,25$) y 9:2 ($x=0,70$) -la primera y la última situadas a ambos límites de la solución sólida mullita- y evidenciar la evolución estructural con el tratamiento térmico de los geles y las fases mullita cristalinas.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de geles

Se han preparado los geles A y B, cuyas composiciones se recogen en la Tabla I, utilizando como reactivos tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) y etóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), de Merck (Darmstadt, Germany) mediante el procesado siguiente: el ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) se disolvió en etanol (EtOH) a reflujo en atmósfera inerte, y se añadió sobre una solución de TEOS prehidrolizada. La relación molar TEOS: H_2O usada en la prehidrólisis fue 1:2, realizándose a 40 °C durante 20 horas, mientras la relación TEOS/EtOH total es 1/20 para la muestra A y 1/30 para la muestra B con mayor contenido en alcóxido de aluminio. Después de varios días se obtuvo un gel opaco y un gel transparente en las muestras A y B, respectivamente.

Los geles con composición C, (Tabla I), se prepararon a partir de tri-sec-butilato de aluminio $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$ de Merck como reactivo y 2-propanol como disolvente, debido a la gran cantidad de aluminio en esta composición. El procesado de la muestra C fue el mismo que el de los geles A y B, usando una relación molar TEOS/2-PrOH=1/30. Después de varios días se obtuvo un gel transparente.

El secado de los geles se realizó primero lentamente sellando los vasos que contenían los geles con una película plástica agujereada durante varias semanas, y luego secando en estufa a 120 °C. Los geles secos A y B mostraban una coloración amarilla mientras los geles C eran incoloros.

Estos precursores se calcinaron a 750 °C durante 3 horas para obtener vidrios derivados de geles con cierta coloración gris en la muestra B y blancos en las muestras A y C. Posteriormente los vidrios en polvo se calcinaron a temperaturas entre 900 °C y 1400 °C durante 3 y 15 horas, y a 1500 °C durante 30 minutos.

TABLA I. COMPOSICIONES EN % MOLAR (% PESO ENTRE PARÉNTESIS) DE LOS GELES DE PARTIDA

Oxidos	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Al_2O_3	25.0 (36.1)	60.0 (71.8)	81.8 (88.4)
SiO_2	75.0 (63.9)	40.0 (28.2)	18.2 (11.6)

2.2 Caracterización de las muestras

La evolución química y estructural de los geles secos y las muestras cristalinas se ha estudiado con diferentes técnicas.

Los espectros de absorción infrarroja (Perkin Elmer 882) se obtuvieron en el intervalo de 2000-400 cm^{-1} utilizando el método de pastillas de KBr.

El análisis térmico diferencial (Perkin Elmer 1700) se realizó en atmósfera de aire con crisoles de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} . También se usó alúmina como sustancia de referencia en forma de polvo muy fino.

La difracción de rayos-X de polvo (Siemens D-500) se realizó utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ con monocromador de grafito. Se midieron 11 reflexiones no solapadas entre 20° y 70° (2 θ) a una velocidad de barrido de 0,12° 2 θ min^{-1} , utilizando CaF_2 como patrón interno, y a partir de estos datos se determinaron los parámetros de celda unidad con los programas LSQC y POWCAL.

La microestructura de los geles secos y de las muestras tratadas térmicamente se observó mediante microscopía electrónica de barrido a 20-30 kV (Hitachi S-2500) con las muestras en polvo cubiertas con una capa conductora de oro. Las morfologías de los geles secos y las partículas de mullita se examinaron también con microscopía electrónica de transmisión a 200 kV (Hitachi H-800); así como la cristalinidad mediante difracción de electrones. Las muestras se prepararon dispersando el polvo en etanol, y vertiendo con cuentagotas la suspensión sobre las rejillas de cobre cubiertas con una película de formvar/carbón agujereada, y dejando secar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Desarrollo estructural de los geles

Los espectros IR de los geles secos y calcinados se muestran en la Fig. 1 (I, II y III). Respecto a los espectros IR observados en sistemas aluminosilicato cuaternarios (8) los modos de vibración asociados a enlaces Si-O no se distinguen claramente en las muestras B y C; mientras que las bandas presentes en la región de 500 a 800 cm^{-1} son importantes en ambas muestras, especialmente en C, atribuyéndose a enlaces Al-O, tanto en coordinación tetraédrica como octaédrica. Además, una banda centrada en 875-900 cm^{-1} está presente en ambas muestras, B y C, en todo el rango de temperaturas, y puede atribuirse a vibraciones de enlaces Si-O-Al (9,10). La banda importante a 1020 cm^{-1} se debe a modos de vibración de enlaces Si-O; y, por tanto, su posición e intensidad dependen de la influencia de la introducción de átomos de aluminio en posiciones de átomos de silicio con el tratamiento térmico (11,12). Así, a 1300 °C la banda de 1020 está centrada a 1165 cm^{-1} con un hombro a 1130 cm^{-1} asociado a los modos de vibración de los tetraedros SiO_4 y AlO_4 , respectivamente. En las muestras calcinadas a mayor temperatura se observan todas las bandas características de mullita (1175, 1120, 905, 845, 750, y 460 cm^{-1}) (13).

En los geles secos de la muestra A, la más rica en SiO_2 , se detectan bandas en 1200, 1100, 750 y 460 cm^{-1} atribuidas a enlaces Si-O. En esta muestra la desviación de las bandas a mayores energías con la formación de mullita a 1000 °C es muy pequeña con respecto a las desviaciones detectadas en la muestra B, más rica en Al_2O_3 . El aumento de la intensidad de las bandas asociadas con enlaces Si-O-Si, principalmente las centradas en 440 y 1030 cm^{-1} , respecto a la muestra B podría deberse a una cantidad creciente de SiO_2 que no forma mullita.

Algunos autores han estudiado en la fase mullita (13,14) la relación entre la composición química de la mullita y las bandas de

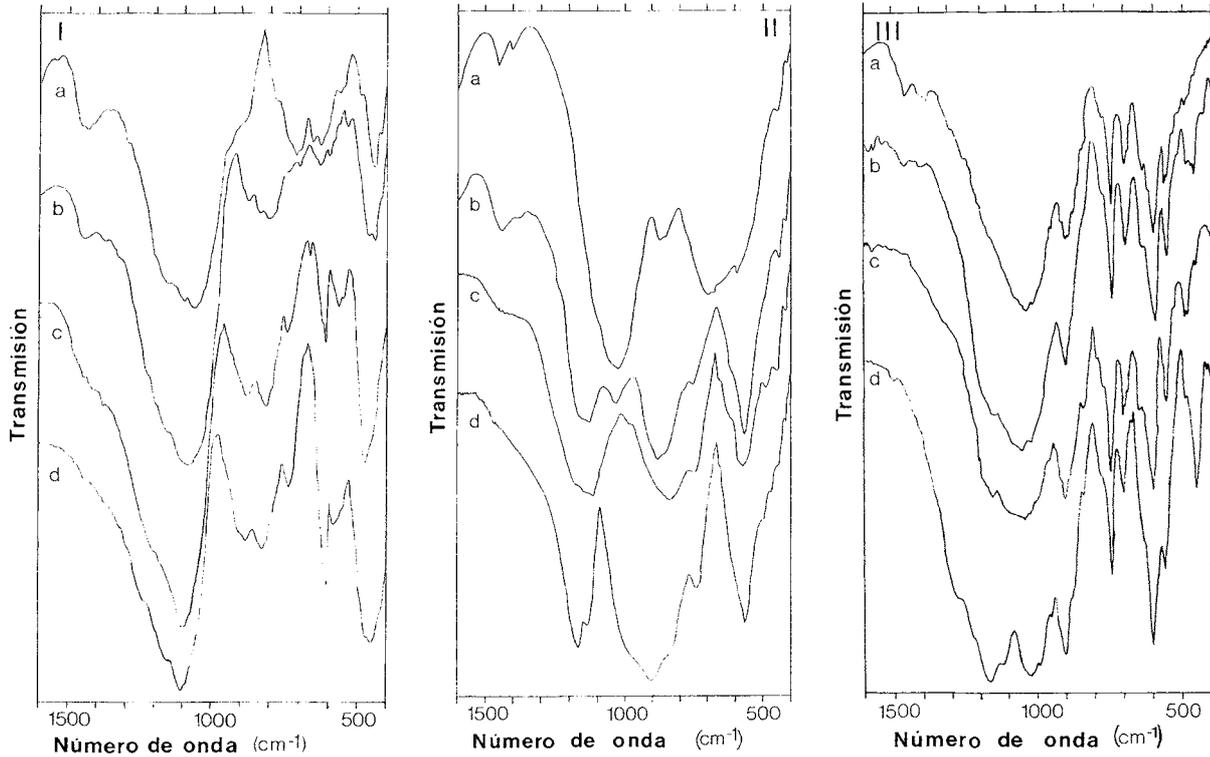


Figura 1. Espectros de absorción IR de los geles después de varios tratamientos: a) gel seco, b) 750 °C/3 horas, c) 1000 °C/3 horas, d) 1300 °C/3 horas. I) Muestra A, II) muestra B, III) muestra C.

absorción a 1130 y 1165 cm^{-1} ; de modo que si la composición química de la mullita es rica en Al_2O_3 , la banda a 1130 cm^{-1} es más intensa que la de 1165 cm^{-1} . En las muestras B y C a 1300 °C, el pico centrado en 1170 cm^{-1} es más intenso que el de 1130 cm^{-1} , mientras que en la muestra A no se observa este efecto por solapamiento de las bandas características de mullita con las del exceso de sílice. Además, la banda a 1130 cm^{-1} es más intensa en la mullita B a 1000 °C, que es la primera etapa en la formación de mullita. Este hecho sugiere la formación inicial de una mullita rica en Al_2O_3 y refleja el cambio en la composición química de la mullita.

3.2 Evolución térmica de las muestras

Con el propósito de conocer los cambios estructurales asociados a reacciones exotérmicas se estudiaron las curvas ATD de las muestras A, B y C calcinadas a 750 °C durante 3 horas, mostrando los

resultados de A y B en la Fig. 2. En las muestras A y B se detecta un pico exotérmico muy intenso a 989 ° y 975 °C, respectivamente; mientras que en la muestra C se distinguen dos picos exotérmicos próximos y menos intensos a 945 ° y 983 °C. El análisis de las muestras A y B tras el pico exotérmico mediante DRX indica la formación de mullita como fase cristalina en ambos casos; mientras que en la muestra C se detectan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mullita como fases cristalinas generadas en los procesos exotérmicos. El desplazamiento del pico exotérmico a menor temperatura para muestras con mayor contenido en Al_2O_3 está en consonancia con los resultados publicados para composiciones más ricas en alúmina que la composición A (13,15).

La evolución de las fases cristalinas con la temperatura se estudió mediante difracción de rayos-X, tal como se observa en las Figs. 3, 4 y 5. La muestra más rica en Al_2O_3 presenta mezcla de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mullita a baja temperatura, mientras que en los geles A y B calcinados a 980 °C la única fase cristalina es mullita. Estos resultados están de

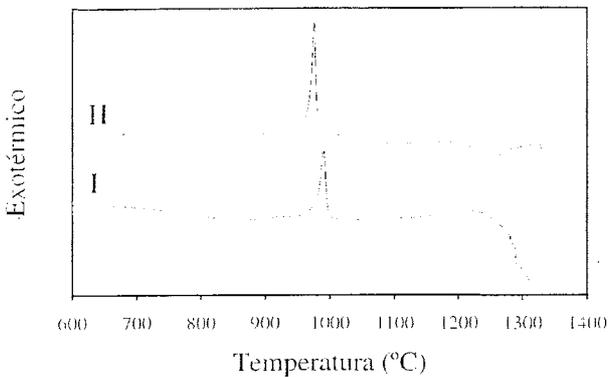


Figura 2. Curvas de ATD de los geles calcinados a 750 °C/3 horas. I) Muestra A, II) muestra B.

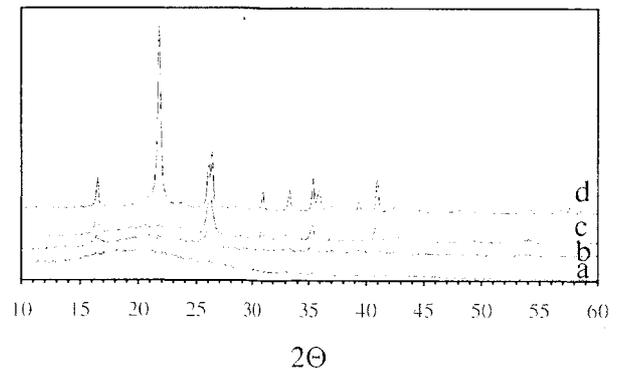


Figura 3. Difractogramas de rayos X de geles de la muestra A calcinados a: a) 750 °C/3 horas, b) 1000 °C/15 horas, c) 1200 °C/15 horas, d) 1500 °C/0.5 horas.

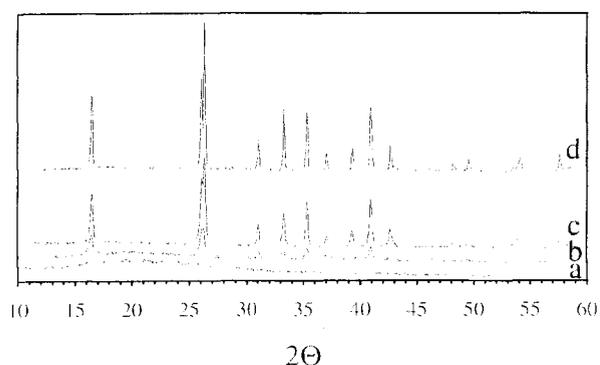


Figura 4. Difractogramas de rayos X de geles de la muestra B calcinados a: a) 750 °C/3 horas, b) 1000 °C/15 horas, c) 1200 °C/15 horas, d) 1400 °C/15 horas

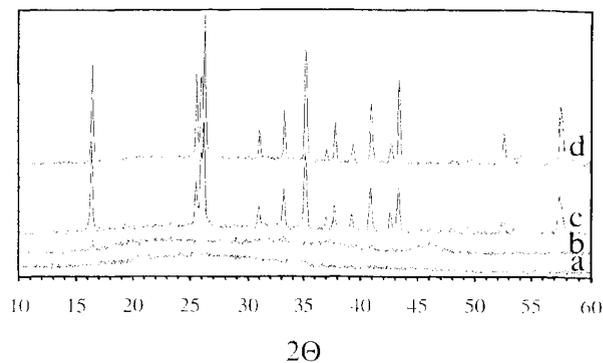


Figura 5. Difractogramas de rayos X de geles de la muestra C calcinados a: a) 750 °C/3 horas, b) 1000 °C/15 horas, c) 1200 °C/15 horas, d) 1400 °C/15 horas.

acuerdo con los obtenidos en la síntesis de mullita a partir de precursores monofásicos (16,17). Al aumentar la temperatura la mullita se desarrolla completamente en la muestra B, mientras que en las muestras A y B también se detecta cristobalita y corindón como fase cristalina secundaria, respectivamente, tal como cabría esperar de la observación del diagrama de fases (18). La evolución de los parámetros de celda unidad de mullita, especialmente *a*, con la temperatura, observada en las Tablas II, III y IV, puede relacionarse con cambios en la composición de la mullita según Cameron (5). De

esta forma, las mullitas formadas en la primera etapa de cristalización son más ricas en Al_2O_3 que las formadas al aumentar la temperatura. En la composición B (3:2 en relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) la fase mullita obtenida entre 1400 y 1500 °C es más rica en Al_2O_3 que la mullita de composición C (con 9:2 como relación molar); y podría relacionarse con la formación inicial de una mullita muy rica en Al_2O_3 junto a la posterior cristalización de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La mayor cristalización de mullita por solución de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la fase vítrea rica en SiO_2 parece desfavorecida cinéticamente. La mullita que cristaliza a 1000 °C podría asociarse a una mullita pseudotetragonal, ya que no se observa el característico desdoblamiento de los picos con índices de Miller 120, 240, 041 y 250; pero este hecho podría

TABLA II. PARÁMETROS DE CELDA UNIDAD DE LA MUESTRA A CALCINADA A VARIAS TEMPERATURAS

Temperatura (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1000	7.577 ± 0.016	7.702 ± 0.017	2.8867 ± 0.0023
1200	7.565 ± 0.006	7.692 ± 0.004	2.8829 ± 0.0009
1300	7.551 ± 0.004	7.688 ± 0.002	2.8851 ± 0.0006
1400	7.542 ± 0.003	7.691 ± 0.002	2.8797 ± 0.0005
1500	7.543 ± 0.003	7.690 ± 0.002	2.8806 ± 0.0005
JCPDS 15-776	7.5456	7.6898	2.8842

TABLA III. PARÁMETROS DE CELDA UNIDAD DE LA MUESTRA B CALCINADA A VARIAS TEMPERATURAS

Temperatura (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1000	7.584 ± 0.006	7.682 ± 0.005	2.8802 ± 0.0010
1200	7.554 ± 0.007	7.686 ± 0.003	2.8828 ± 0.0006
1300	7.553 ± 0.003	7.687 ± 0.002	2.8851 ± 0.0005
1400	7.552 ± 0.003	7.688 ± 0.002	2.8852 ± 0.0005
1500	7.552 ± 0.003	7.690 ± 0.002	2.8852 ± 0.0004

TABLA IV. PARÁMETROS DE CELDA UNIDAD DE LA MUESTRA C CALCINADA A VARIAS TEMPERATURAS

Temperatura (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1000	7.565 ± 0.008	7.690 ± 0.005	2.8845 ± 0.0024
1200	7.554 ± 0.006	7.679 ± 0.005	2.8849 ± 0.0010
1300	7.557 ± 0.003	7.688 ± 0.003	2.8875 ± 0.0008
1400	7.553 ± 0.003	7.685 ± 0.002	2.8840 ± 0.0004
1500	7.552 ± 0.002	7.687 ± 0.002	2.8843 ± 0.0004

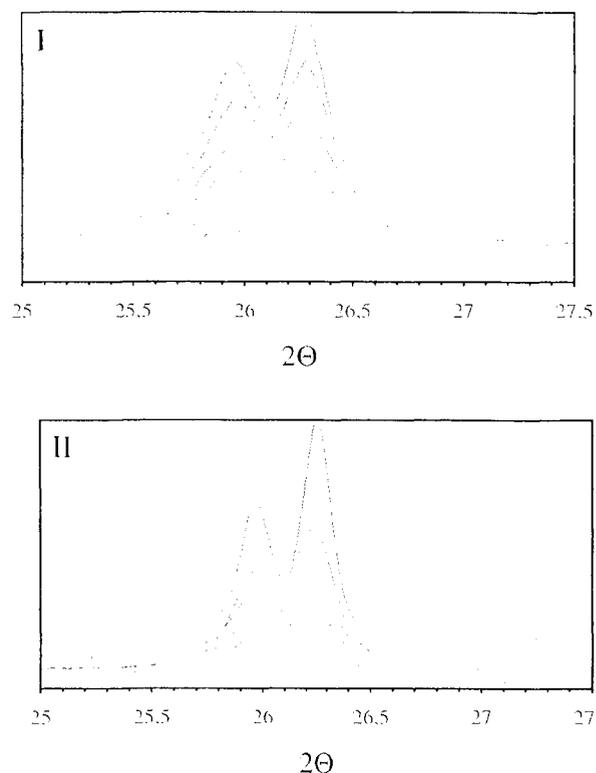


Figura 6. Par de reflexiones 120/210 de los polvos calcinados a varias temperaturas (de 1000 °C a 1500 °C en intervalos de 100 °C). I) Muestra A, II) muestra B.



Figura 7. Micrografía de MEB de geles secos de la muestra B (120 °C/ 24 horas); barra = 5 μ m.

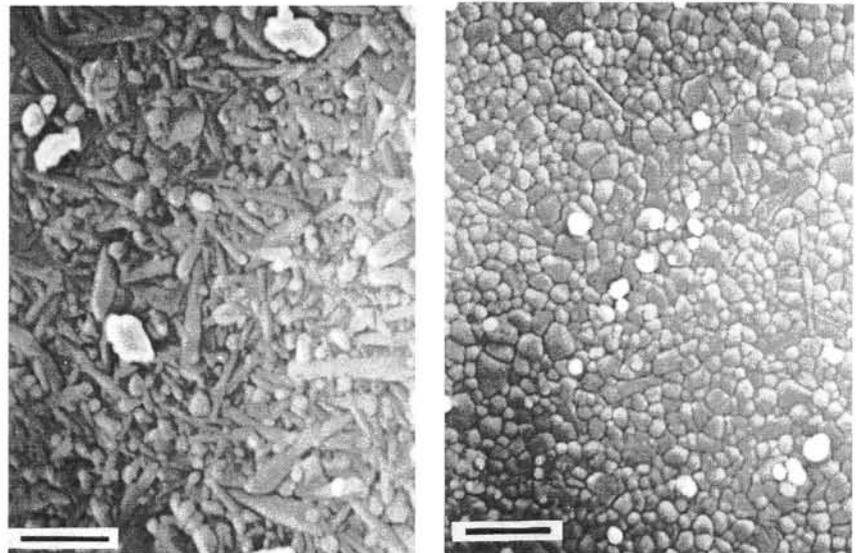


Figura 8. Micrografía de MEB de polvos calcinados a 1500 °C: I) Muestra A, II) muestra B; barra = 1 μ m.

deberse también a la escasa cristalización y, por tanto, a la pobre resolución.

Un aumento del tiempo y/o de la temperatura de reacción da lugar a una clara separación angular de los picos de difracción como se observa en los difractogramas mostrados en la Fig. 6 (I y II). En esta figura destaca el hecho que el cambio en la posición angular de los picos originados en el desdoblamiento respecto a la posición inicial del pico único es diferente. Así puede considerarse que la primera fase cristalina a 1000 °C es pseudotetragonal o casi ortorrómbica, y que se transforma en una fase totalmente ortorrómbica en la que uno de los ejes cambia más rápidamente que el otro.

La preparación de la muestra C, que tiene una composición original con $x=0,80$ (81,8 Al_2O_3 en % molar), no nos ha permitido obtener resultados sobre la controversia de la existencia de mullita tetragonal. La indexación de la mullita cristalina a 1000 °C/3h indica la formación de una fase ortorrómbica con $a < b$, lo que no posibilita la comprobación de resultados anteriores de Schneider (19,20) Este autor ha identificado mullitas con $a > b$, que supuestamente deben corresponder a composiciones más ricas en Al_2O_3 que la de 79 % molar de Al_2O_3 ; sin embargo, detecta Al_2O_3 como fase secundaria junto a la mullita, y es una fase metaestable porque al calcar durante más tiempo se produce la segregación de Al_2O_3 . El hecho que en la composición C a baja temperatura obtengamos una mullita más rica en sílice que la obtenida en la composición B, como se desprende del análisis de los valores de los parámetros de celda unidad, está asociado a la formación inicial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que origina un empobrecimiento de la mullita en Al_2O_3 . No obstante, con el aumento de la temperatura ambas mullitas C y B presentan composiciones similares.

3.3 Caracterización microestructural

En las micrografías de MEB, Figs. 7 y 8 (I y II), podemos observar la microestructura de los geles secos y calcinados de la composición estequiométrica. De la Fig. 7 se desprende que los geles consisten en grandes aglomerados con una superficie exterior lisa, pero formados en su interior por pequeñas partículas, como se observa en su superficie de fractura. Al tratar térmicamente el tamaño de las partículas de mullita obtenidas a partir de las amorfas parece man-

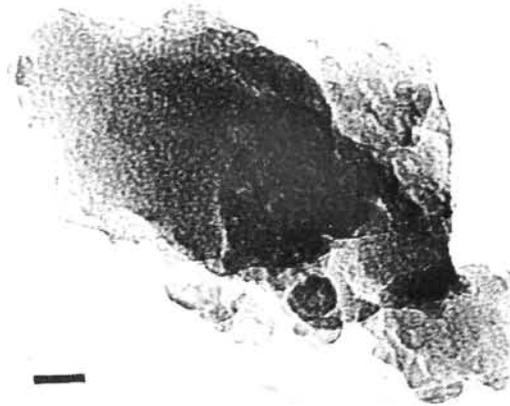


Figura 9. Micrografía de MET de geles secos de la muestra B; barra = 50 nm.

tenerse constante en todo el rango de temperaturas. En las muestras A y C podemos observar también una fase secundaria, caracterizada por difracción de rayos-X como cristobalita y corindón, respectivamente.

Las imágenes de TEM se presentan en las Figs. 9 y 10. En la primera de ellas se evidencia la presencia en los geles secos de pequeñas partículas de tamaño menor que 10 nm. Esta micrografía se obtuvo por desviación respecto a la condición exacta de foco, lo que permite la observación de una fina microestructura que difiere de la apariencia irregularmente moteada que se asocia generalmente con materiales amorfos muy densos (21). El estudio de la muestra B calcinada a 1500 °C muestra partículas equiaxiales relativamente pequeñas, tal como se observa en la Fig. 10. El tamaño de partícula de la mullita en la muestra A a 1500 °C no es diferente al de la mullita en la muestra B. La obtención de partículas de tamaño prácticamente constante, para todas las composiciones, desde los geles de partida hasta los calcinados sugiere la formación de mullita monocristalina dentro de cada partícula. Este resultado coincide con el modelo cinético de formación de mullita a partir de geles monofásicos (16), en el que la velocidad de formación de mullita está limitada por mecanismos de nucleación.

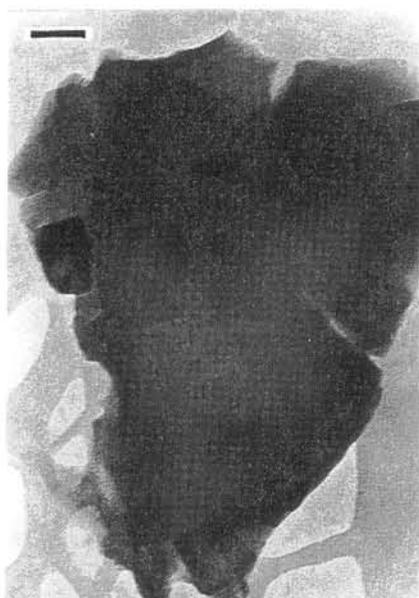
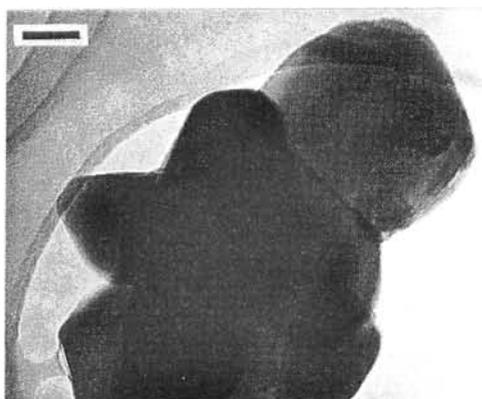


Figura 10.
Micrografía de
MET de polvos
calcinos a 1500
°C: I) Muestra A,
II) muestra B;
barra = 50 nm.



4. CONCLUSIONES

Se han preparado geles monofásicos con relaciones atómicas Al/Si de 2/3, 3/1 y 9/1 con objeto de estudiar el efecto de la composición nominal sobre el mecanismo de formación de mullita y sobre su evolución microestructural. En los geles de composiciones B y C se detectó una red de enlaces Si-O-Al mientras la red presente en la muestra A está formada por enlaces Si-O principalmente. En las tres composiciones se obtuvo una mullita rica en Al_2O_3 como primera fase cristalina a 1000 °C, mientras que el desarrollo total de la mullita tuvo lugar a 1400 °C. Durante el tratamiento térmico se detectaron cambios en la composición de las mullitas iniciales hacia mullitas más ricas en SiO_2 , tal como se esperaba del diagrama de fases. Las composiciones de las mullitas totalmente desarrolladas, obtenidas a partir de los parámetros de celda dieron los resultados esperados, excepto para la mullita C que parecía ser más pobre en Al_2O_3 que la mullita B. La caracterización microestructural, mediante MEB y MET, parece indicar que en las muestras A y B la

cinética de formación de mullita viene determinada por mecanismos de nucleación, tal como se desprende de la observación de un tamaño de partícula casi constante desde los geles secos a los calcinados durante la formación de mullita.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la C.I.C.Y.T. (Proyecto MAT92-0423) la ayuda económica durante este trabajo. ♦

6. BIBLIOGRAFIA

1. I. A. Aksay; D. M. Dabbs, M. Sarikaya. «Mullite for Structural, Electronic and Optical Applications». *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [10] 2343-2358 (1991).
2. D. X. Li, W. J. Thomson. «Mullite Formation Kinetics of a Single-Phase Gel». *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [4] 964-969 (1990).
3. S. Sundaresan, I. A. Aksay. «Mullitization of Diphasic Aluminosilicate Gels». *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [10] 2388-2392 (1992).
4. R. A. Angel, C. T. Prewitt. «Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure». *Am. Mineral.* **71** [11/12] 1476-1482 (1986).
5. W. E. Cameron. «Mullite: a substituted alumina». *Am. Mineral.* **62** [7/8] 747-755 (1977).
6. J. Carda, G. Monrós, P. Escribano, J. Alarcón. «Synthesis of Uvarovite Garnet». *J. Amer. Ceram. Soc.* **72** [1] 160-162 (1989).
7. G. Monrós, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, V. Cantavella, J. Alarcón. «The stoichiometry of blue vanadium doped zircon obtained by sol-gel methods». *Mat. Res. Bull.* **27** [6] 753-760 (1992).
8. M. Sales, J. Alarcón. «Crystallization of sol-gel derived glass ceramic powders in the CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 system». *J. Mat. Sci.* **29** [19] 5153-5157 (1994).
9. M. Nogami, S. Ogawa, K. Nagasaka. «Preparation of cordierite glass by the sol-gel process». *J. Mat. Sci.* **24** [12] 4339-4342 (1989).
10. F. Pancrazi, J. Phalippou, F. Sorrentino, J. Zarzycki. «Preparation of gels in the CaO- Al_2O_3 - SiO_2 system from metal alkoxides». *J. Non-Cryst. Sol.* **63** 81-93 (1984).
11. Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita, K. Shimada, Y. Ishihara. «Characterization and Sintering Behavior of Alkxide-Derived Aluminosilicate Powders». *J. Am. Ceram. Soc.* **72** [6] 995-1002 (1989).
12. H. J. Percival, J. F. Duncan, P. K. Foster. «Interpretation of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence from Infrared Absorption Spectra». *J. Am. Ceram. Soc.* **57** [2] 57-61 (1974).
13. K. Okada, N. Otsuka. «Characterization of the Spinel Phase from SiO_2 - Al_2O_3 Xerogels and the Formation Process of Mullite». *J. Am. Ceram. Soc.* **69** [9] 652-656 (1986).
14. W. E. Cameron. «Composition and Cell Dimensions of Mullite». *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56** [11] 1003-1011 (1977).
15. S. Hori, R. Kurita. «Characterization and Sintering of Al_2O_3 - SiO_2 Powders Formed by the Chemical Vapor Deposition Method», pp. 311-22 en *Proceedings of the 1st International Workshop on Mullite*, Tokyo (Japan), 1987. Ed. R. F. Davis, J. A. Pask, S. Somiya. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
16. D. X. Li, W. J. Thomson. «Mullite Formation Kinetics of a Single-Phase Gel». *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [4] 964-969 (1990).
17. K. Okada, Y. Hoshi, N. Otsuka. «Formation Reaction of Mullite from SiO_2 - Al_2O_3 Xerogels». *J. Mater. Sci. Lett.* **5** [12] 1316-1318 (1986).
18. I. A. Aksay; J. A. Pask. «Stable and Metastable Equilibria in the System SiO_2 - Al_2O_3 ». *J. Am. Ceram. Soc.* **58** [11-12] 507-512 (1975).
19. H. Schneider, T. Rymon-Lipinski. «Occurrence of Pseudotetragonal Mullite». *J. Am. Ceram. Soc.* **71** [3] C-162-C-164 (1988).
20. H. Schneider, R. X. Fischer, D. Voll. «Mullite with Lattice Constants $a>b$ ». *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [7] (1993) 1879-1881 (1993).
21. S. L. Hietala, D. M. Smith, C. J. Brinker, A. H. Hurd, A. H. Carim, N. Dando. «Structural Studies of Anomalous Behavior in the Silica-Alumina Gel System». *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [10] 2815-2825 (1990).