

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES TECNOLÓGICAS DE MATERIALES DE MULLITA PARA SU USO EN ENERGÍA SOLAR TÉRMICA CONCENTRADA

Anabella Mocchiaro^{1,2}, Camila Peters^{1,3,4}, María F. Hernández^{1,3}, Diego Richard^{1,3},
Nicolás M. Rendtorff^{1,3}

¹CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CONICET-CIC PBA-UNLP), Campus tecnológico de la CIC, Camino Parque Centenario y 506 s/n, M. B. Gonnet, Buenos Aires, Argentina. amocchiaro@cetmic.unlp.edu.ar

²Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

³Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁴INIPTA, Instituto de Investigaciones en Procesos Tecnológicos Avanzados (UNCAUS -CONICET), Presidencia Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.

RESUMEN: La energía solar térmica de concentración (CSP) utiliza la irradiancia normal directa para concentrar la radiación solar y calentar fluidos, generando electricidad. Sus componentes, como las tuberías de transferencia de calor, requieren materiales con alta refractariedad, resistencia mecánica y a la corrosión. La mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), por sus propiedades térmicas, mecánicas y químicas, es un material prometedor para estas aplicaciones. Este trabajo evalúa el efecto de la adición de óxidos de cobre (CuO) y manganeso (MnO_2) en la mullitización de mezclas de arcilla caolinítica y alúmina. Se formularon mezclas con 1, 3 y 10 % p/p de óxido, conformadas y sinterizadas a 1400 y 1500 °C. Los análisis térmicos y dilatométricos mostraron que ambos óxidos actúan como fundentes, adelantando la formación de mullita y mejorando la densificación, especialmente MnO_2 . La difracción de rayos X reveló que los óxidos no se incorporan a la estructura cristalina, sino a la fase vítrea, reduciendo la porosidad (<5 %) y aumentando la densidad. En cuanto a propiedades ópticas, se obtuvo baja luminosidad ($Y < 8$) con tonalidades oscuras, favoreciendo la absorción solar. Mecánicamente, el módulo de elasticidad aumentó hasta ~100 GPa. Los cerámicos, especialmente con CuO, presentan baja porosidad, estabilidad térmica y buen rendimiento mecánico, siendo aptos para tubos receptores en sistemas CSP.

Palabras clave: energía solar térmica concentrada, mullita, óxido de cobre, óxido de manganeso.

INTRODUCCIÓN

La transición hacia fuentes de energía renovables ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías como es el caso del aprovechamiento de la irradiación solar como fuente de energía térmica para calentar un fluido y así producir energía eléctrica por medio de un generador. A este tipo de tecnologías se las conoce como Energía Solar Térmica de Concentración o Energía Solar Térmica Concentrada (CSP, Concentrated Solar Power (Morris et al., 2015; Palacios et al., 2020; Pihl et al., 2012; Rajendran et al., 2020; Sarvghad et al., 2018)). La tecnología CSP se enfoca en utilizar la Irradiancia Normal Directa (DNI, Direct Normal Irradiance) para redireccionar los rayos solares a un punto o eje focal (dependiendo de la tecnología) que concentra la energía en un receptor, elevando la temperatura de un fluido térmico que posteriormente se utiliza para generar electricidad. Componentes de CSP son las tuberías de transmisión de calor que funcionan como portadores de energía térmica mediante fluidos de transferencia de calor de alta temperatura (generalmente aire, aceite conductor y sales fundidas: nitratos y cloruros de sodio-potasio, etc.) que transmiten calor desde el receptor. Por lo tanto, los materiales que constituyen las tuberías de transmisión de calor deben tener alta refractariedad debido a



las temperaturas de operación (superiores a 600 °C), alta resistencia al choque térmico, buena resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión.

En este contexto, la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), un silicoaluminato con alto punto de fusión (1850 °C) que es utilizada en diferentes aplicaciones, desde la cerámica tradicional hasta la cerámica avanzada por sus propiedades mecánicas tanto en frío como en caliente, estabilidad química, estabilidad térmica, resistencia al choque térmico reflejada por su relativamente bajo coeficiente de expansión térmica ($\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 25-1000 °C) y conductividad térmica ($\sim 10 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, a 1000°C) (Lima et al., 2022; López et al., 2025; Schneider et al., 2008; Torrecillas et al., 1999) se presenta como un material candidato de alto interés para ser empleado en operaciones de elevadas temperaturas y con condiciones de operación más extremas en comparación con materiales metálicos (Carty & Senapati, 1998).

Por diversos aspectos pero principalmente por disponibilidad, control del proceso y costos una de las rutas más empleadas para elaborar cerámica de mullita sinterizadas es la reacción de sinterización entre una arcilla caolinítica y una fuente de alúmina (Chen et al., 2000; Da Silva et al., 2016; Liu et al., 1994; Sainz et al., 2000; Yuan et al., 2022). Esta resulta ser una ruta muy versátil para la fabricación de cerámica de mullita con microestructura fina (menor 5 μm) y relativamente densa (porosidad menor a 10 %). Además, por tener una arcilla como principal material de partida permite diversas rutas de conformado, incluyendo el prensado en semi-seco, el colado de barbotinas y los distintos conformados por deformación plástica, como el laminado y el extrudado.

En la búsqueda de mejorar la eficiencia y durabilidad de los sistemas CSP, también se exploran compuestos y composites basados en mullita, reforzados con fibras cerámicas u óxidos metálicos, que permitan adaptar sus propiedades a requerimientos específicos de conductividad, resistencia o comportamiento mecánico bajo carga térmica (López et al., 2023). Tanto las propiedades ópticas como la conductividad térmica se verán afectadas por la incorporación de óxidos metálicos en la formulación de los cerámicos de mullita, en particular se podría ver incrementada la absorción de luz solar cuando los óxidos colorantes negros, y marrones fueran incorporados en cantidades apreciables con evidentes beneficios para la aplicación energética planteada.

El presente trabajo analiza el efecto de la adición (hasta 10 % p/p) de los óxidos de manganeso y de cobre (MnO_2 y CuO) en la formación de mullita estequiométrica a partir de una arcilla caolinítica nacional ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y alúmina (Al_2O_3). Se propone la elaboración de estos cerámicos a escala de laboratorio, seguida de una caracterización integral que incluye la evaluación de propiedades texturales, microestructurales y otras propiedades tecnológicas relevantes con el objeto de establecer los criterios de diseño de tuberías cerámicas destinadas a intercambiadores de calor de alta temperatura.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Para la fabricación de mullita se utilizó alúmina A16 (Almatis, Brasil) pureza 99,9 % y tamaño de partícula de 0.5 μm , junto con una arcilla caolinítica de Argentina (caolín Sur Río Blanco-PG, Argentina) las mezclas fueron formuladas estequiométricamente para obtener 100 % de la fase mullita.

En la Tabla 1 se presenta un análisis mineralógico y químico de la arcilla utilizada. Además, se usó óxido de cobre y óxido de manganeso de pureza industrial (pureza 99,5 % y malla 200, Crecer Poles, Argentina).

Se formularon 7 mezclas de acuerdo a la Tabla 2, con la adición de 1, 3 y 10 % p/p de cada uno de los óxidos y una muestra sin adición (M0) como referencia. Las mezclas de las materias primas se realizaron en un molino de bolas de alúmina de 1L, con elementos molidores de alúmina de 20 mm de diámetro por vía húmeda. La permanencia dentro del molino fue de 1 h a 300 rpm sin adición de dispersante. Luego se dejó reposar en moldes de yeso para retirar el exceso de agua y tener una pasta modelable (aproximadamente 35% p/p de agua). Seguidamente se conformaron por laminado barras prismáticas de $7 \times 7 \times 50 \text{ cm}^3$. Las barras primero se secaron a temperatura ambiente y luego se calcinaron en horno eléctrico con una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y una permanencia de 30 min a la temperatura de consigna. Las temperaturas de sinterización fueron 1400 °C y 1500 °C.

Tabla 1: Composición química u mineralógica de la arcilla caolinítica (% p/p).

Composición química								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	LOI
60,0	26,4	1,0	0,2	0,2	0,12	0,6	0,4	11,1
Composición mineralógica								
Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)		Cuarzo (SiO ₂)	Feldespato potásico (KAlSi ₃ O ₈)			Anatasa (TiO ₂)		
76,6		22	1,35			Trazas		

Tabla 2: Formulaciones de mezclas de alúmina, arcilla y óxido (% p/p).

Fórmula	Arcilla caolinítica	Alúmina	CuO	MnO ₂
M0	46,00	54,00	0,00	0,00
MCu1	45,54	53,46	1,00	0,00
MCu3	44,62	52,38	3,00	0,00
MCu10	41,40	48,60	10,00	0,00
MMn1	45,54	53,46	0,00	1,00
MMn3	44,62	52,38	0,00	3,00
MMn10	41,40	48,60	0,00	10,00

Inicialmente se caracterizó la termoquímica de las formulaciones sin calcinar, para ello se eligieron las formulaciones con 10 % p/p de adición de óxido (MCu10 y MMn10) y la M0 como referencia. Se realizó un análisis térmico diferencial y termo gravimétrico (ATD-TG) en simultaneo con un equipo Nesztch 409c y por otro lado, una dilatometría en un microscopio óptico de calentamiento Linseis L74. Ambos ensayos se realizaron en atmosfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ hasta 1400 °C.

Luego se caracterizaron las propiedades texturales, la composición mineralógica, el color, la microestructura y las propiedades de los materiales luego del tratamiento térmico. Las fases cristalinas de los cerámicos fueron evaluadas mediante difracción de rayos X (DRX) de polvos con un difractómetro Bruker D8 Advance A25. Se utilizó radiación CuK α (1,5418 Å) y filtro de Ni a 40 mV y 30 mA. El barrido se realizó entre 3° y 70°, con un paso de 0,02° y un tiempo de conteo de 0,5 s/paso. Los patrones de DRX resultantes fueron refinados mediante el método de Rietveld con el software FullProf (v.6.0), modelando la fase no cristalina con la aproximación de Le Bail.

Se determinó la densidad aparente y el porcentaje de porosidad abierta con el método de Arquímedes en agua. Se midió el color mediante colorimetría óptica con un Konica-Minolta CR-410, tomando el espacio color XYZ, en donde Y representa luminosidad, Z es aproximadamente igual al estímulo de azul, y X es una mezcla tendiente a la curva de sensibilidad del rojo al verde. A su vez, se observó la microestructura en un microscopio electrónico de barrido (MEB) Jeol JCM-6000 en muestras de fractura libre con un baño de plata para facilitar la conductividad. Por último, se evaluó el módulo de elasticidad dinámico (*E*) con un equipo GrindoSonic, Modelo MK5 “Industrial”, con detector piezoeléctrico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis térmico de las formulaciones

La Figura 1, muestra los tres análisis térmicos de las formulaciones con adición de óxido y la mezcla estequiométrica arcilla-alúmina (M0). En la Figura 1a se presentan las curvas de TG, se evidencia en la muestra con MnO_2 una pérdida de masa por debajo de los 200 °C asociado a la eliminación de humedad absorbida (~ 10 %). Por otra parte, en el rango de temperatura entre 500-600 °C se observa en las tres curvas una pérdida de masa asociada a la deshidroxilación de la arcilla caolinítica, la cual se ve afectada por la adición de óxidos. En la Figura 1b, al igual que en el TG, se observa un pico endotérmico a bajas temperaturas propio de la presencia de agua en el óxido de manganeso. En el rango de 400-500 °C se observa el pico endotérmico a 495 °C asociado al proceso de deshidroxilación de la arcilla y no se ven diferencias entre las fórmulas con y sin la adición de óxidos. Sin embargo, el pico exotérmico de formación de espinela de pre-mullita (Hernández et al., 2022), identificado a 968 °C en la fórmula M0 se ve claramente afectado por la presencia de los aditivos (CuO y MnO_2). La señal se ve atenuada y corrida a menores temperaturas (entre 100-150 °C menos) con lo que se podría concluir que la presencia de óxido en las mezclas fomenta la formación de mullita.

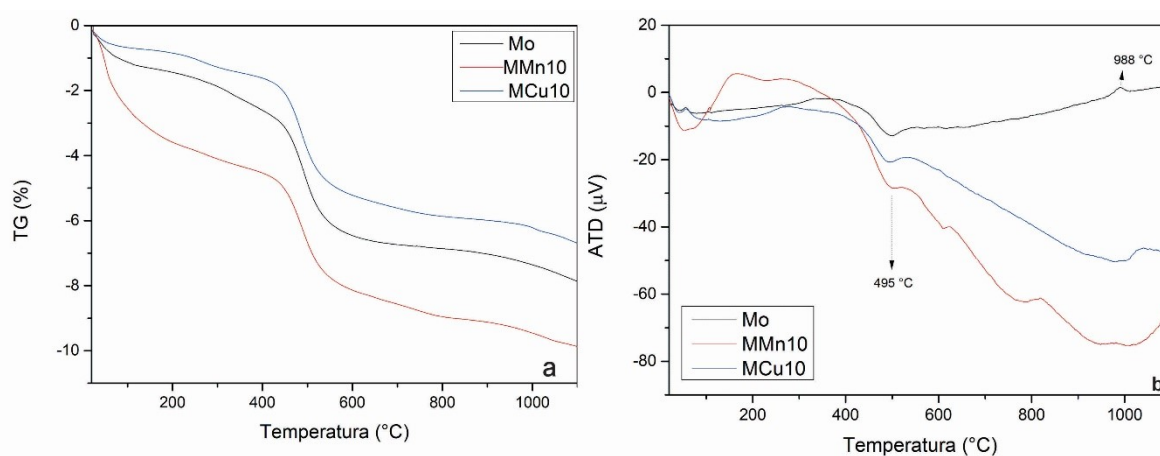


Figura 1: Análisis termo gravimétrico (a) y térmico diferencial (b) de las fórmulas estudiadas.

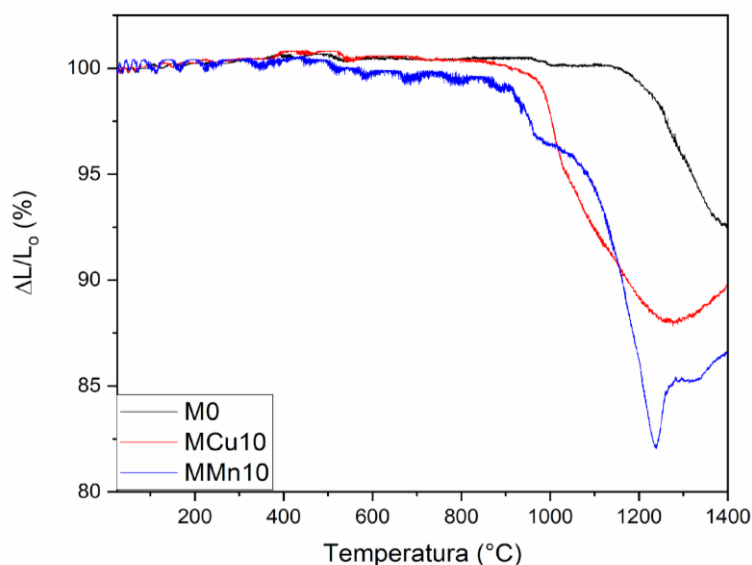


Figura 2: Dilatometría las fórmulas estudiadas

En la Figura 2 se presentan las curvas dilatométricas de las formulaciones, se observa claramente los procesos termo-físico-químicos de la formación de mullita hasta los 1400 °C (en negro), con una

pequeña discontinuidad sigmoidea a los 500 °C, evidencia macroscópica de la deshidroxilación de la arcilla presente en la formulación. Se observa una segunda discontinuidad sigmoidea cercana a los 1000 °C propia de la formación de la espinela (pre-mullita) (Pekdemir et al., 2016). Estos resultados se corroboran con los obtenidos en los ATD-TG (ver Figura 1). A partir de 1000 °C se observa una contracción suave con cambios en la curvatura por encima de los 1150 °C propios de las formaciones de mullita pues esta es de menor densidad que la alúmina (Hernández et al., 2022).

El efecto de los óxidos en el proceso de sinterización se evidencia adelantando el inicio del proceso de contracción a los 1000 y 900 °C para el CuO y el MnO₂ respectivamente. A su vez, la contracción total de las formulaciones es mayor para las muestras con óxido, 12 % para MCu10 y 17 % para MMn10, que para la muestra M0 (7.5 %); así como también, la temperatura de mayor contracción disminuye por la presencia de óxidos siendo cercana a los 1300 °C para el MCu10 y 1250 °C para MMn10 mientras que para M0 es cercana a 1400 °C. Se observa que el efecto del MnO₂ es más abrupto, posiblemente propiciando la formación de una fase vítrea de menor viscosidad.

Caracterización de los materiales cerámicos

La Figura 3 muestra los patrones DRX de las muestras estudiadas sinterizadas a 1400 °C y 1500 °C, para este análisis sólo se muestran los extremos que son los materiales en los cuáles se observaron cambios significativos. Luego, las Tablas 3 y 4 muestran los resultados del refinamiento de Rietveld y la cuantificación de fases cristalinas, así como la bondad de esos refinamientos (Rwp).

En los patrones de DRX se identificaron en todos los casos los picos correspondientes a la mullita (Al₆Si₂O₁₃, PDF: 01-079-1275) como fase única o mayoritaria, los cuales fueron solo acompañados por la presencia menor de alúmina (Al₂O₃, PDF 00-046-1212) y cristobalita (SiO₂, PDF: 01-082-0512) en algunos casos, los cuales se relacionan con las materias primas sin reaccionar. No se observan picos correspondientes a las impurezas de la arcilla (feldespato y fases de TiO₂) ni a fases que contengan los óxidos de manganeso y cobre.

En la Tabla 3, considerando los valores de Rwp alcanzados se puede concluir que los refinamientos son adecuados para materiales elaborados a base de minerales como las arcillas y similares a otros reportados en la literatura (Hernández et al., 2020). La adición de óxido beneficia el proceso de mullitización a ambas temperaturas de sinterizado, obteniéndose mayores porcentajes de dicha fase. Por otra parte, la cantidad de fase no cristalina aumenta a mayor temperatura de sinterizado debido a la formación de fase vítrea y a su vez, es mayor cuando se adiciona manganeso a la formulación.

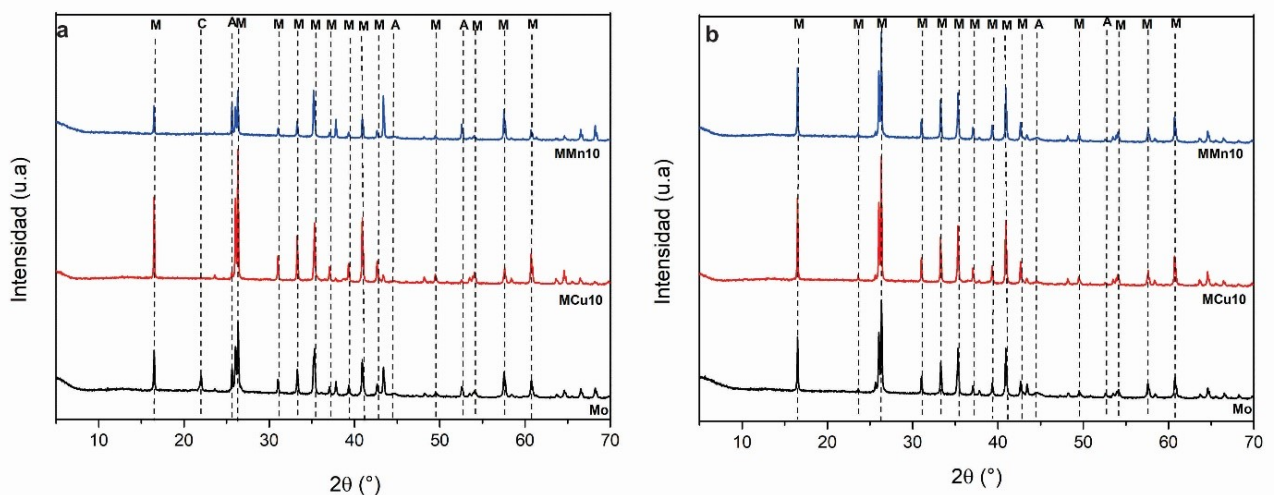


Figura 3: Patrones de DRX de los cerámicos M0, MCu10 y MMn10 con 10 % p/p sinterizados a 1400 °C (a) y 1500 °C (b). (M: mullita; A: alúmina; C: cristobalita).

Tabla 3: Contenido de fases cristalinas y no cristalina (DRX-Rietveld).

	Rwp	Mullita	Alúmina	Cristobalita	Cuarzo	Fase amorfa
M0-1400	22,0	60,7 (5)	26,0 (2)	3,64 (6)	0,68 (4)	9,0 (4)
M0-1500	22,1	73,0 (6)	12,7 (2)	0,23 (2)	1,14 (4)	12,9 (6)
MCu10-1400	22,9	86,7 (6)	7,43 (7)	-	-	5,8 (4)
MCu10-1500	23,3	85,4 (6)	5,95 (7)	-	-	8,6 (5)
MMn10-1400	27,3	69,1 (3)	13,3 (2)	-	-	17,6 (4)
MMn10-1500	23,3	84,8 (5)	5,06 (7)	-	-	10,2 (5)

La Tabla 4 muestra los valores refinados de los parámetros de celda de la fase de mullita en los cerámicos obtenidos a 1400 °C y 1500°C, comparados con el material de referencia M0, elaborado sin la adición de óxidos metálicos. Los resultados revelan que no hay cambios significativos en los parámetros de celda ni en el volumen de la celda unitaria, lo que indica que los cationes de manganeso (Mn^{+4}) y cobre (Cu^{+2}) no se incorporan a la estructura cristalina del silicato de aluminio. Esto sugiere que los óxidos añadidos no se incorporan en la red de la mullita, sino que, en cambio, forman parte de la fase vítrea que actúa como agente densificante en la matriz cerámica.

De acuerdo con la composición química de la arcilla utilizada (ver Tabla 1), esta fase vítrea presenta una composición compleja, constituida principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , como así también los óxidos metálicos adicionados (Cu y Mn). Por lo cual se puede concluir que las condiciones de procesamiento evaluadas en este estudio permiten obtener materiales cerámicos basados en mullita mediante la reacción de sinterización entre una arcilla caolínica y alúmina, con la formación simultánea de una fase vítrea multi-metálica de composición heterogénea.

Tabla 4: Parámetros de red de la mullita según el refinamiento de Rietveld.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
M0-1400	7.552 (1)	7.6963 (2)	2.88670 (4)
M0-1500	7.554 (1)	7.6938 (1)	2.88615 (4)
MCu10-1400	7.5641 (9)	7.6950 (1)	2.88762 (4)
MCu10-1500	7.5642 (9)	7.6968 (1)	2.88753 (4)
MMn10-1400	7.563 (1)	7.6957 (2)	2.88569 (6)
MMn10-1500	7.561 (1)	7.6938 (1)	2.88653 (4)

En la Tabla 5 se muestran los valores de densidad aparente, porosidad abierta y las coordenadas de color de los cerámicos estudiados. A 1400 °C la muestra M0, sin adición de óxidos, presenta una densidad de 2,25 g/cm³ y una porosidad de 23 %, luego a 1500 °C 2,26 g/cm³ y 16 % respectivamente, disminuyendo la porosidad por el proceso de sinterización que sufre el material al ser tratado a mayor temperatura. Por otro lado, se observa que mientras los valores de densidad aparente aumentan con el agregado de óxidos, los valores de porosidad disminuyen, estos resultados son en concordancia con los ensayos dilatométricos (Figura 2), en los cuales se observaba que la sinterización del material comenzaba a menores temperaturas por la adición de CuO y MnO₂.

El aumento de densidad por adición de óxido de cobre es mayor al del óxido de manganeso, 15 y 7 % respectivamente, cuando se incorpora 10 % de óxido. Del mismo modo la porosidad abierta de los cerámicos obtenidos se vio notablemente afectada por la incorporación de los óxidos metálicos. El efecto también fue gradual y proporcional, disminuyendo la porosidad abierta a valores menores al 5 % cuando la incorporación de óxido es del 10 %. La menor porosidad se obtuvo con la incorporación de cobre a 1500 °C (MCu10-1500). Notablemente la porosidad de los cerámicos con MnO₂ es mayor a 1500 °C en comparación con los cerámicos sinterizados a 1400 °C evidenciando un proceso de sinterización con

formación de gases y sus consecuentes burbujas a elevadas temperaturas en las fases vítreas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MO}_x$.

En relación a las coordenadas de color obtenidas para cada material se observa que la paleta cromática de los cerámicos de mullita experimenta transformaciones notables al incorporar los óxidos de cobre y manganeso. En este caso centramos el análisis en el valor de luminosidad (Y) ya que es el que se puede relacionar con la absorción potencial de luz solar. Partiendo de un tono blanco casi puro ($Y \approx 86$) en la muestra M0, la adición progresiva de óxido de cobre va oscureciendo el material hasta alcanzar un negro intenso ($Y \approx 6$), mientras que el óxido de manganeso genera tonalidades marrones con luminosidad levemente mayor ($Y \approx 8$). Este importante cambio de luminosidad, particularmente evidente en los materiales procesados a 1500°C , surge de la compleja interacción entre los iones metálicos y la matriz cerámica. Los cationes de cobre (Cu^{+2}) y manganeso (Mn^{+4}) se integran predominantemente en la fase vítrea, donde sus transiciones electrónicas características absorben selectivamente regiones del espectro visible. Como por DRX no se detectaron espinelas cristalinas, la intensidad y estabilidad del color sugieren que estos iones se encuentran químicamente ligados en la red amorfa.

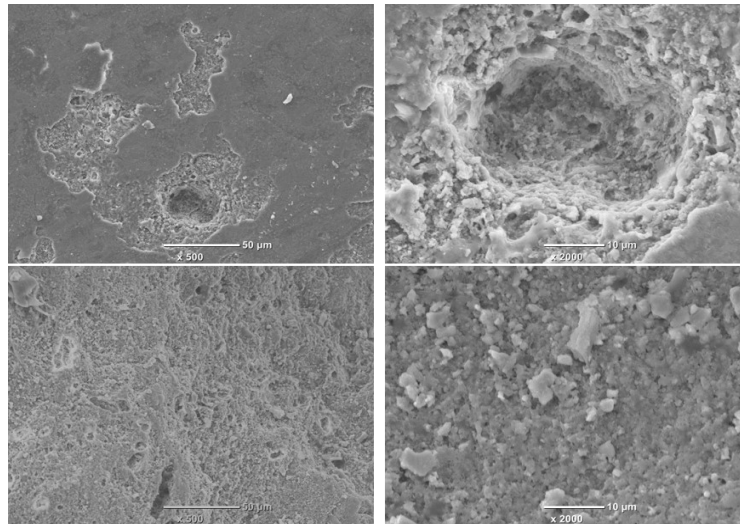
Tabla 5: Valores de densidad aparente, porosidad abierta y coordenadas de color CIE XYZ de los cerámicos estudiados en función de la formulación y la temperatura de sinterización.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Muestra	Densidad aparente (g/cm^3)	Porosidad abierta (%)	Color		
				x	y	z
1400	M0	2,25 (6)	23 (1)	84,0 (4)	86,0 (3)	91 (1)
	MCu1	2,27 (1)	19,0 (1)	40,5 (2)	43,0 (2)	42,1 (2)
	MCu3	2,35 (6)	13,1 (4)	7,3 (3)	7,3 (3)	7,2 (3)
	MCu10	2,59 (1)	3,4 (6)	5,93 (2)	6,04 (4)	7,21 (2)
	MMn1	2,28 (4)	22,9 (6)	52,94 (4)	52,80 (4)	52,96 (8)
	MMn3	2,36 (3)	10,0 (3)	20,8 (8)	20,0 (8)	15,5 (7)
	MMn10	2,44 (6)	4,0 (5)	8,13 (3)	7,60 (1)	5,72 (2)
1500	M0	2,26 (3)	16 (2)	86,7 (7)	88,7 (7)	98 (1)
	MCu1	2,28 (2)	14,7 (7)	46 (1)	48 (1)	50 (1)
	MCu3	2,4 (2)	10,8 (5)	7,0 (3)	7,1 (3)	7,3 (3)
	MCu10	2,6 (1)	1,4 (5)	5,2 (1)	5,3 (1)	6,3 (1)
	MMn1	2,21 (1)	16,1 (5)	47,50 (4)	47,5 (1)	45,9 (2)
	MMn3	2,26 (7)	14,0 (8)	18,21 (5)	17,45 (3)	13,01 (1)
	MMn10	2,50 (1)	6,2 (9)	8,5 (6)	7,9 (5)	6,0 (3)

Las Figuras 4, 5 y 6 muestran imágenes tomadas por MEB de los materiales cerámicos estudiados, para este caso se presentan las muestras M0, MCu10 y MMn10 calcinadas a 1400°C y 1500°C . Las muestras M0 (Figura 4) presentan una microestructura característica a materiales de mullita donde se observan cristales de dicha fase levemente alargados inmersos en una matriz vítrea, con presencia de poros redondeados de hasta $8\ \mu\text{m}$ de diámetro.

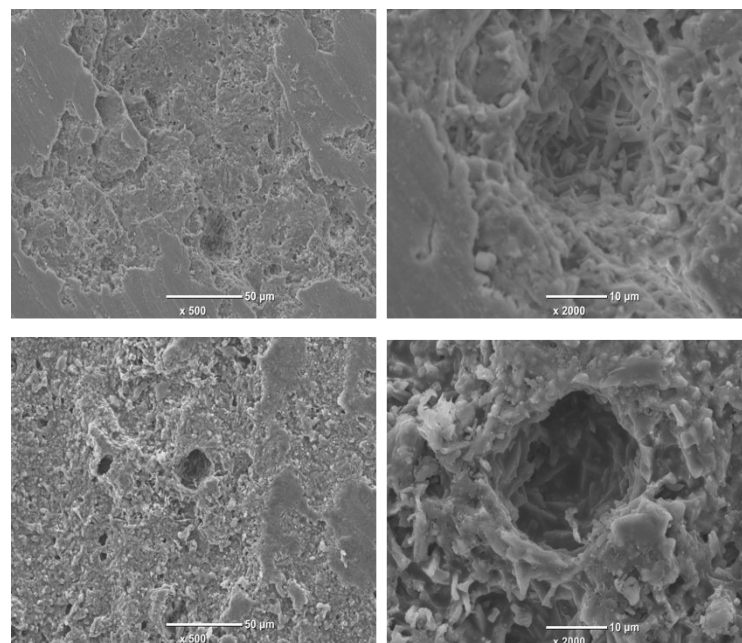
Se observa que la adición de óxidos de cobre y manganeso en proporciones de hasta el 10 % en peso influencia directamente la microestructura final del material (Figuras 5 y 6). Se aprecia una marcada

acentuación en la morfología alargada de los cristales de mullita (típicamente conocida como agujas) que no era observada en el cerámico original, los cuales desarrollan formas aciculares más pronunciadas, particularmente a la temperatura más alta de sinterización (1500 °C). Paralelamente, se produce un notable aumento en la cantidad de fase vítrea presente en el material. Este fenómeno puede atribuirse principalmente al efecto fundente que ejercen los óxidos adicionados, los cuales, al reducir la viscosidad del líquido formado durante el proceso de sinterización, favorecen tanto el crecimiento anisotrópico de los cristales como la generación de mayor cantidad de fase vítrea.



Mullita

Figura 4: Imagen SEM de los materiales M0, con 500 (izquierda) y 2000 (derecha) aumentos sinterizados a 1400 °C y 1500 °C, arriba y abajo respectivamente.

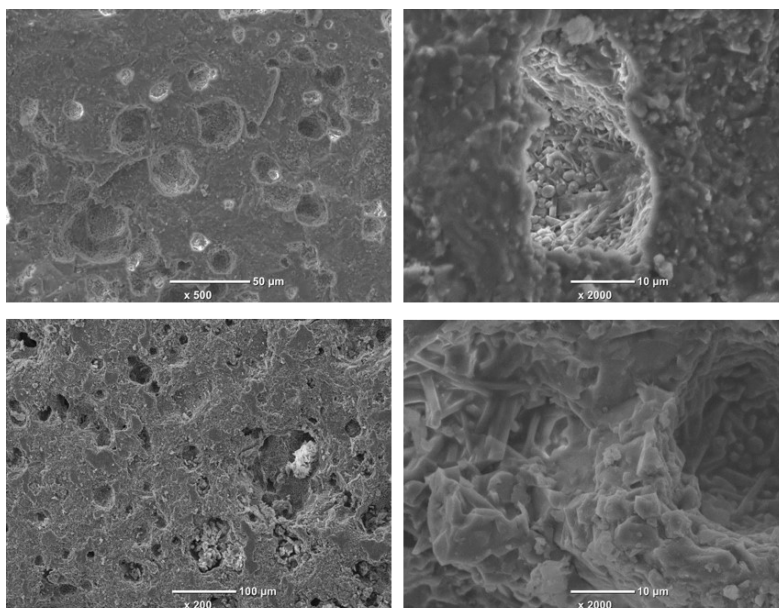


Mullita CuO

Figura 5: Imagen SEM de los materiales MMCu10, con 500 (izquierda) y 2000 (derecha) aumentos sinterizados a 1400 y 1500 °C, arriba y abajo respectivamente.

La microestructura resultante de las composiciones con mayor contenido de óxidos muestra una distribución heterogénea de poros, algo mayor para el MnO₂, que, aunque mantiene su forma

redondeada, presenta variaciones significativas en su tamaño y distribución. Este resultado se relaciona directamente con los valores de porosidad presentados en la Tabla 5. Es importante destacar que, a pesar del aumento en la fase vítrea, el material conserva sus características fundamentales. Estos cambios microestructurales inducidos por la incorporación de cobre y manganeso abren interesantes posibilidades para el diseño de materiales cerámicos con características controladas.



Mullita MnO₂

Figura 6: Imagen SEM de los materiales MMn10, con 500 (izquierda) y 2000 (derecha) aumentos sinterizados a 1400 y 1500 °C, arriba y abajo respectivamente.

Tabla 6: Módulo de elasticidad dinámica de los materiales en función de la formulación y la temperatura de sinterización

Temperatura (°C)	Muestra	E (GPa)	Desviación
1400	M0	63	6
	MCu1	84	5
	MCu3	89	5
	MCu10	96	20
	MMn1	80	7
	MMn3	96	10
	MMn10	99	10
1500	M0	61	8
	MCu1	86	2
	MCu3	90	10
	MCu10	104	3
	MMn1	86	6
	MMn3	75	10
	MMn10	99	6

Se evaluó el módulo de elasticidad dinámica (E) de los materiales obtenidos, los resultados se muestran en la Tabla 6. Los valores son similares a los materiales de mullita obtenidos por rutas y formulaciones similares reportados en la literatura (López et al., 2023). Las desviaciones obtenidas en los ensayos

mecánicos son aceptables y por debajo del 25 % en todos los casos. Los valores obtenidos son adecuados para una sollicitación ingenieril como la propuesta en el presente trabajo (Violini et al., 2022).

Estos valores de E nos dan una idea de la rigidez de los materiales. Se observa que la incorporación de CuO y MnO₂ afecta los valores de rigidez incrementándose progresivamente desde 63 GPa (M0) a valores cercanos a 100 GPa (MCu10 y MMn10). Este efecto es explicable por la mayor sinterización del material y presencia de mayor cantidad de fase no cristalina (fase vítrea).

CONCLUSIONES

En este trabajo se elaboraron a escala laboratorio materiales de mullita por reacción sinterización de arcilla caolinítica y alúmina. Este estudio evaluó el efecto de la adición de óxido de cobre (CuO) y óxido de manganeso (MnO₂) (1, 3, y 10 % p/p). Los resultados demostraron que ambos óxidos actúan como fundentes efectivos (el MnO₂ en mayor proporción que el CuO), mejorando la sinterización a en el rango de temperatura de 1400-1500 °C. El efecto de estos óxidos en la termoquímica de la reacción de sinterización de las mezclas arcilla-alúmina fue descrito. Mientras la deshidratación del caolín no se vio afectada si se adelantaron más de 100 °C, la formación de espinela (pre-mullita) y el proceso de sinterización o densificación del material.

Según lo observado por DRX no se forman soluciones sólidas del manganeso y el cobre con la mullita, y la adición de estos óxidos contribuyó a la formación de fase vítrea. La porosidad abierta de los materiales fue disminuida por debajo del 5% con mayor incorporación de óxido, gracias a la formación de fases líquidas transitorias que favorecen la densificación. Sin embargo, en la muestra con 10 % de MnO₂ tratada a 1500 °C provocó un aumento de porosidad posiblemente asociado a la volatilización de especies de manganeso y a la formación de microgrietas.

En cuanto a las propiedades ópticas, los cerámicos presentaron una luminosidad (Y) inferior a 8, con tonalidades negro-verdosas (CuO) y marrón oscuro (MnO₂), debido a la presencia de óxidos metálicos en la matriz vítrea. En lo que respecta a las propiedades mecánicas, el módulo de elasticidad dinámico (E) aumentó con el contenido de aditivo.

Los materiales cerámicos obtenidos, particularmente aquellos de cobre a 1400 y 1500 °C y aquellos de MnO₂ de 1400 °C, presentan características adecuadas para aplicaciones en intercambiadores de calor para tecnologías solares de concentración. Su baja porosidad (<5 %), estabilidad térmica y buen comportamiento mecánico los convierten en candidatos prometedores para la fabricación de tubos receptores en sistemas CSP (Concentrated Solar Power), donde se requieren materiales resistentes a altas temperaturas y con buena transferencia térmica. Adicionalmente, su baja luminosidad ($Y < 8$) podría favorecer la absorción de radiación solar en dichas aplicaciones.

FUENTES DE FINANCIAMIENTO

Esta investigación fue financiada por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET, Argentina), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT, Argentina, números de subvención PICT-2019-03570 y 2021-00392) y la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP, Argentina, X-904). C.P agradece a CONICET por la beca doctoral, AM, MFH, D.R. y NMR son miembros de la carrera de CONICET.

REFERENCIAS

- Carty, W. M., & Senapati, U. (1998). Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(1), 3-20.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02290.x4>
- Chen, C. Y., Lan, G. S., & Tuan, W. H. (2000). Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(14-15), 2519-2525.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00125-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00125-4)

- Da Silva, V. J., Da Silva, M. F., Gonçalves, W. P., De Menezes, R. R., Araújo Neves, G. D., Lucena Lira, H. D. y De Lima Santana, L. N. (2016). Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste. *Ceramics International*, 42(14), 15471-15478. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.199>
- Hernández, M. F., López, P. V., Conconi, M. S., & Rendtorff, N. M. (2022). Effect of boron sources in the thermal behavior of a clay-based ceramics. *Open Ceramics*, 9, 100227. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100227>
- Hernández, M. F., Violini, M. A., Serra, M. F., Conconi, M. S., Suarez, G., & Rendtorff, N. M. (2020). Boric acid (H₃BO₃) as flux agent of clay-based ceramics, B₂O₃ effect in clay thermal behavior and resultant ceramics properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139(3), 1717-1729. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08563-4>
- Lima, L. K. S., Silva, K. R., Menezes, R. R., Santana, L. N. L., & Lira, H. L. (2022). Microstructural characteristics, properties, synthesis and applications of mullite: A review. *Cerâmica*, 68(385), 126-142. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853184>
- Liu, K.-C., Thomas, G., Caballero, A., Moya, J. S., & De Aza, S. (1994). Mullite formation in kaolinite- α -alumina. *Acta Metallurgica et Materialia*, 42(2), 489-495. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90503-7](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90503-7)
- López, P. V., Hernández, M. F., Mocciaro, A., Richard, D., & Rendtorff, N. M. (2025). MoO₃ and AlF₃ effect on the properties of porous mullite ceramics with needle-like microstructure. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 22(2), e14947. <https://doi.org/10.1111/ijac.14947>
- López, P. V., Hernández, M. F., Richard, D., Conconi, M. S., & Rendtorff, N. M. (2023). Porous acicular mullite ceramics produced from well and poorly crystallized kaolinite. *Applied Clay Science*, 238, 106937. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106937>
- Morris, D. G., López-Delgado, A., Padilla, I., & Muñoz-Morris, M. A. (2015). Selection of high temperature materials for concentrated solar power systems: Property maps and experiments. *Solar Energy*, 112, 246-258. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.09.050>
- Palacios, A., Barreneche, C., Navarro, M. E., & Ding, Y. (2020). Thermal energy storage technologies for concentrated solar power – A review from a materials perspective. *Renewable Energy*, 156, 1244-1265. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.127>
- Pihl, E., Kushnir, D., Sandén, B., & Johnsson, F. (2012). Material constraints for concentrating solar thermal power. *Energy*, 44(1), 944-954. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.057>
- Pekdemir, A.D., Sarikaya, Y. & Önal, M (2016). Thermal transformation kinetics of a kaolinitic clay. *J Therm Anal Calorim* 123, 767–772. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4866-8>
- Rajendran, D. R., Ganapathy Sundaram, E., Jawahar, P., Sivakumar, V., Mahian, O., & Bellos, E. (2020). Review on influencing parameters in the performance of concentrated solar power collector based on materials, heat transfer fluids and design. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 140(1), 33-51. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08759-8>
- Sainz, M. A., Serrano, F. J., Amigo, J. M., Bastida, J., & Caballero, A. (2000). XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite–alumina mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(4), 403-412. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00183-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00183-1)
- Sarvghad, M., Delkasar Maher, S., Collard, D., Tassan, M., Will, G., & Steinberg, T. A. (2018). Materials compatibility for the next generation of Concentrated Solar Power plants. *Energy Storage Materials*, 14, 179-198. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.023>
- Schneider, H., Schreuer, J., & Hildmann, B. (2008). Structure and properties of mullite. A review *Journal of the European Ceramic Society*, 28(2), 329-344. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017>
- Torrecillas, R., Calderón, J. M., Moya, J. S., Reece, M. J., Davies, C. K. L., Olagnon, C., & Fantozzi, G. (1999). Suitability of mullite for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(13-14), 2519-2527. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00116-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00116-8)
- Violini, M. A., Hernández, M. F., Gass, S. E., Tomba Martinez, A. G., & Rendtorff, N. M. (2022). High temperature mechanical behavior of low stiffness Al₂TiO₅ and Al₂TiO₅-3Al₂O₃.2SiO₂-ZrTiO₄ composite materials. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 19(1), 514-522. <https://doi.org/10.1111/ijac.13919>
- Yuan, W., Kuang, J., Huang, Z., & Yu, M. (2022). Effect of aluminum source on the kinetics and mechanism of mullite preparation from kaolinite. *Chemical Physics Letters*, 787, 139242. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139242>

EVALUATION OF THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF MULLITE MATERIALS FOR USE IN CONCENTRATED SOLAR THERMAL ENERGY

ABSTRACT: Concentrated Solar Power (CSP) uses direct normal irradiance to focus solar radiation and heat fluids, generating electricity. Its components, such as heat transfer pipes, require materials with high refractoriness, mechanical strength, and corrosion resistance. Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), due to its thermal, mechanical, and chemical properties, is a promising material for these applications. This study evaluates the effect of adding copper (CuO) and manganese (MnO_2) oxides on the mullitization of kaolinitic clay and alumina mixtures. Mixtures containing 1, 3, and 10 wt% of each oxide were prepared, shaped, and sintered at 1400 and 1500 °C. Thermal and dilatometric analyses showed that both oxides act as fluxing agents, promoting mullite formation and enhancing densification, particularly MnO_2 . X-ray diffraction revealed that the oxides do not incorporate into the crystalline structure but into the glassy phase, reducing porosity (<5%) and increasing density. Regarding optical properties, low brightness ($Y < 8$) and dark tones were obtained, favoring solar absorption. Mechanically, the elastic modulus increased up to ~100 GPa. The ceramics, especially those with CuO, exhibit low porosity, thermal stability, and good mechanical performance, making them suitable for receiver tubes in CSP systems.

Keywords: concentrated solar thermal energy, mullite, copper oxide, manganese oxid