



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Saltillo

**“Estudio del efecto de la cantidad de celsiana y circona en las propiedades
mecánicas y físicas de compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 ”**

Tesis que presenta

M. en C. Perla Patricia Rodriguez Salazar

Para obtener el Grado de

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica y Cerámica

Directores de Tesis

Dr. José Manuel Almanza Robles

Dr. José Concepción Escobedo Bocardó

Ramos Arizpe, Coah.

Enero de 2023



AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a DIOS por permitirme llegar hasta este momento tan importante y lograr otra meta más de mi vida.

A mis padres Francisco Rodríguez López y Patricia Salazar Gaytán y a mi esposo Javier Reivaj López Cárdenas por sus consejos, comprensión, confianza, disciplina, amor, apoyo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo de investigación.

Agradezco al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), Unidad Saltillo, por la oportunidad de cursar mi postgrado, así como por el apoyo brindado durante la etapa de formación académica.

A mis asesores el Dr. José Manuel Almanza Robles y el Dr. José Concepción Escobedo Bocado, por su confianza y constante apoyo hacia este proyecto de tesis. Les agradezco la disposición para trabajar conmigo, por sus enseñanzas, lecciones y consejos, así como su paciencia mostrada. Gracias a este trabajo de investigación descubrí mis capacidades y lo que puedo llegar a lograr cuando se tiene un excelente equipo de investigación.

A mis revisores la Dra. Dora A. Cortés Hernández, Dra. Rocío Maricela Ochoa Palacios, Dr. Alfredo Flores Valdés y a el Dr. Jesús Torres Torres, por sus sugerencias hacia el presente trabajo de investigación que ayudaron a realizar una buena presentación del escrito.



DEDICATORIA

A mis padres Francisco Rodriguez y Patricia Salazar, por la paciencia que me tienen, por el esfuerzo que hicieron para darme una educación de calidad. A mis hermanos Yasmin y Francisco Rodriguez. A mi cuñada Patricia Hernández y mis sobrinas Sofía y Jimena Rodriguez. A mi esposo Javier Reivaj López Cárdenas, Amor te adelantaste en el camino, pero estoy segura que en otra vida, nos volveremos a encontrar, este logro es para ti, siempre estuviste atrás de mí apoyándome para concluirlo y aquí estoy, todo para adelante. Gracias a todos ellos por su cariño, comprensión y apoyo sin condiciones ni medida, los amo familia.

A mis abuelitos por encomendarme siempre con Dios para que saliera adelante y por estar pendiente de mí. Sé que sus oraciones fueron escuchadas. Y a todo el resto de mi familia a todos los Rodriguez López y a los Salazar Gaytán porque siempre se preocuparon por mí y me apoyaron en momentos difíciles.

A los Doctores del departamento de Ingeniería Cerámica e Ingeniería Metalúrgica por sus conocimientos y el apoyo otorgado durante mi formación académica y así como para culminar mis estudios. De igual manera al personal de la unidad por la ayuda brindada en este proyecto de investigación.

A mis amigos y compañeros del CINVESTAV por sus consejos y apoyo incondicional;

- Compañeros y amigos Laura D. Jasso, Rolando A. Guevara, Aldo Enríquez, Azahel Santiago, Aldo Chávez por estar conmigo desde el comienzo y siempre apoyarme.
- Lucero Escobedo, Arturo López, René Allende, Claudia López, Daniel Martínez, Eliud Orozco, por acompañarme durante este trabajo de investigación, por sus consejos, apoyo y amistad.
- Gracias a todos los que hicimos amistad en estos últimos años. Gracias a cada uno por hacer que mi estancia en CINVESTAV fuera de lo mejor de esta etapa en mi vida.

A mis amigos Rosario de Luna, Abigail Barrera, Lucero Escobedo, Maribel Navarro, Luis Reyna, Esperanza Martínez, Jaqueline Compean, Luis Hernández y a mi amigo que se adelantó en el camino Moices Valdés. Gracias a cada uno de ustedes sé lo que es la amistad verdadera, valor importante en mi vida, Muchas gracias a todos por ser parte importante de mi vida.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS	8
RESUMEN.....	12
ABSTRACT	13
INTRODUCCIÓN.....	14
OBJETIVO.....	15
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
Capítulo I.....	16
1. ANTECEDENTES	17
1.1 Materiales refractarios	17
1.2 Mullita	17
1.3 Mullita – Circona.....	18
1.4 Celsiana de estroncio	19
1.5 Propiedades mecánicas.....	20
Capítulo II.....	24
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1 Síntesis de celsiana	27
2.2 Síntesis para la obtención de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2	27
2.3 Ensayos físicos.....	28
2.3.1 Densidad del compuesto.....	28
2.3.2 Norma ASTM C 20-00	29
2.4 Pruebas mecánicas	29
2.4.1 Microdureza Vickers	29



2.4.2 Ensayos de flexión para el módulo de ruptura	30
2.4.3 Módulo de elasticidad.....	31
2.4.4 Tenacidad a la fractura (K_{IC})	31
2.4.5 Trabajo de fractura.....	32
2.4.6 Resistencia al choque térmico	33
2.4.7 Coeficiente de expansión térmica.....	33
Capítulo III	34
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1 Materias primas	35
3.1.1 Fluorescencia de rayos X.....	35
3.1.2 Difracción de rayos X.....	36
3.2 Ruta 1: Compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2	37
3.2.1 Compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C.....	37
3.2.2 Propiedades físicas de los compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C.....	50
3.2.3 Propiedades mecánicas de los compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C.....	50
3.2.4 Compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C, después de la prueba de choque térmico.	64
3.3 Ruta 2: Compósito $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2	71
3.3.1 Propiedades mecánicas de los compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1450 °C.....	71
3.3.2 Propiedades de los compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1500°C.....	75
Capítulo IV	88



4. CONCLUSIONES.....	89
REFERENCIAS	92



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de la mullita y la circona ^[7,17-18]	18
Tabla 2. Propiedades físicas y mecánicas de la celsiana de estroncio (SAS) ^[24]	20
Tabla 3. Formulaciones del compuesto mullita - celsiana de estroncio - circona.....	28
Tabla 4. Composición química de las materias primas.	35
Tabla 5. Densidad y porosidad aparente de los compósitos obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C por 10 horas.	50
Tabla 6. Resistencia al choque térmico de los compósitos FA, FB y FC obtenidos por la ruta 1 y sinterizados a 1450 °C.....	59
Tabla 7. Semi-cuantificación de fases después del choque térmico para la formulación FC (25 % de celsiana).....	68
Tabla 8. Semi-cuantificación de fases de los compósitos RFC con el 25 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1450 °C.	73
Tabla 9. Propiedades mecánicas de los compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1450 °C.....	75
Tabla 10. Fases los compósitos RFA, RFB y RFC con los tres con diferentes contenidos de circona sinterizados por la ruta 2 a 1500°C por 10 horas.	79
Tabla 11. Densidad y porosidad aparente de los compósitos obtenidos por reacción <i>in situ</i> , sinterizados a 1500 °C por 10 horas.	83



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo del trabajo experimental.....	26
Figura 2. Difractogramas de rayos X correspondientes a las materias primas.....	36
Figura 3. Difractograma de rayos X de la celsiana de estroncio (SAS) obtenida por síntesis.	37
Figura 4. Patrones de difracción de los compósitos obtenidos sinterizados a 1450 °C: a) FA con 15 % de celsiana, b) FB con 20 % de celsiana y, c) FC con 25 % de celsiana.....	40
Figura 5. Gráfico de la energía libre de Gibbs de la reacción (2).	41
Figura 6. Gráfico de la energía libre de Gibbs de la reacción (3).	42
Figura 7. Gráfico de la energía libre de Gibbs de la reacción (4).	43
Figura 8. Micrografías de MEB y análisis EDS de los compósitos FA, sinterizados a 1450 °C, todos con el 15 % de celsiana: FA:1 con un 5 % ZrO ₂ , FA:2 con un 15 % ZrO ₂ y FA:3 con un 25 % ZrO ₂	45
Figura 9. Micrografías de MEB y análisis EDS de los compósitos FB, sinterizados a 1450 °C, todos con el 20 % de celsiana: FB:1 con un 5 % ZrO ₂ , FB:2 con un 15 % ZrO ₂ y FB:3 con un 25 % ZrO ₂	47
Figura 10. Micrografías de MEB y análisis de EDS de los compósitos FC, sinterizados a 1450 °C, todos con el 25 % de celsiana: FC:1 con un 5 % ZrO ₂ , FC:2 con un 15 % ZrO ₂ y FC:3 con un 25 % ZrO ₂	49
Figura 11. Microdureza Vickers en función del porcentaje de circonita utilizado en los compósitos Al ₆ Si ₂ O ₁₃ - SrAl ₂ Si ₂ O ₈ - ZrO ₂ obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C.	51
Figura 12. Resistencia a la flexión (a) y módulo de elasticidad (b) en función del porcentaje de circonita utilizado en los compósitos Al ₆ Si ₂ O ₁₃ - SrAl ₂ Si ₂ O ₈ - ZrO ₂ obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C.	53



Figura 13. Tenacidad a la fractura (a) y trabajo de fractura (b) en función del porcentaje de circona utilizado en los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C .	55
Figura 14. Resistencia al choque térmico del compósito FA (15 % de circona) en función del $\Delta\text{T}(^\circ\text{C})$.	56
Figura 15. Resistencia al choque térmico del compósito FB (20 % de circona) en función del $\Delta\text{T}(^\circ\text{C})$.	57
Figura 16. Resistencia al choque térmico del compósito FC (25 % de circona) en función del $\Delta\text{T}(^\circ\text{C})$.	58
Figura 17. Coeficiente de expansión térmica del compósito FA (15 % $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) en función de la temperatura.	60
Figura 18. Coeficiente de expansión térmica del compósito FB (20 % de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) en función de la temperatura.	61
Figura 19. Coeficiente de expansión térmica del compósito FC (25 % de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) en función de la temperatura.	62
Figura 20. Micrografías, a dos diferentes aumentos, de las superficies de fractura de los compósitos FA (15 % celsiana), FB (20 % celsiana) y FC (25 % celsiana), todos con un 25 % de circona.	63
Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos FC con el 25 % de celsiana y con un 5 % e.p. de circona después de choque térmico.	65
Figura 22. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos FC con el 25 % de celsiana y con un 15 % e.p. de circona después de choque térmico.	66
Figura 23. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos FC con el 25 % de celsiana y con un 25 % e.p. de circona después de choque térmico.	67
Figura 24. Micrografías de los compósitos FC: 1 con el 25 % de celsiana y con 5 % de circona sinterizados a 1450°C , después de choque térmico a 200, 600 y 1000°C y sus fases presentes, 1) Mullita, 2) Circona, 3) Celsiana de estroncio y 4) Circón.	69



Figura 25. Micrografías de los compósitos FC:2 con el 25 % de celsiana y con 15 % de circona sinterizados a 1450 °C, después de choque térmico a 200, 600 y 1000 °C y sus fases presentes, 1) Mullita, 2) Circona y 3) Celsiana de estroncio..... 70

Figura 26. Micrografías de los compósitos FC:3 con el 25% de celsiana y con 25% de circona sinterizados a 1450 °C, después de choque térmico a 200, 600 y 1000 °C y sus fases presentes, 1) Mullita, 2) Circona y 3) Celsiana de estroncio. 71

Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos RFC con el 25 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1450 °C..... 72

Figura 28. Micrografías de los compósitos RFC con el 25 % de celsiana y con los tres diferentes contenidos de circona (5, 15 y 25 % e.p.), sinterizados a 1450 °C, y las fases presentes, 1) Alúmina, 2) Mullita, 3) Circona, 4) Celsiana de estroncio y 5) Circón. 74

Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos RFA con el 15 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1500 °C..... 76

Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos RFB con el 20 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1500 °C..... 77

Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos RFC con el 25 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1500 °C..... 78

Figura 32. Micrografías de los compósitos RFA con el 15% de celsiana y con tres diferentes contenidos de circona (5, 15 y 25 % e.p.) sinterizados a 1500 °C, y las fases presentes: 1) Alúmina, 2) Mullita, 3) Circona y 4) Celsiana de estroncio. 80

Figura 33. Micrografías de los compósitos RFB con el 20 % de celsiana y con los tres diferentes contenidos de circona (5, 15 y 25 % e.p.) sinterizados a 1500 °C y las fases presentes: 1) Alúmina, 2) Mullita, 3) Circona, 4) Celsiana de estroncio y 5) Circón. 81

Figura 34. Micrografías de los compósitos RFC con el 25% de celsiana y con los tres diferentes contenidos de circona (5, 15 y 25 % e.p.) sinterizados a 1500 °C y las fases presentes: 1) Alúmina, 2) Mullita, 3) Circona y 4) Celsiana de estroncio. 82

Figura 35. Microdureza Vickers en función del porcentaje de circona utilizado en los compósitos RFA, RFB y RFC, sinterizados a 1500 °C..... 84



Figura 36. Resistencia a la flexión (a) y módulo de elasticidad (b) en función del porcentaje de circona utilizado en los compósitos RFA, RFB y RFC obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1500 °C. 85

Figura 37. Tenacidad a la fractura (a) y trabajo de fractura (b) en función del porcentaje de circona utilizado en los compósitos RFA, RFB y RFC, obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1500 °C. 86



RESUMEN

Se desarrollaron compósitos refractarios basados en mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), celsiana de estroncio ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y circona (ZrO_2). Se utilizaron dos rutas de síntesis por reacción en estado sólido, se varió la cantidad de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (15, 20 y 25 % e.p.) y ZrO_2 (5, 15 y 25 % e.p.). Para la ruta 1 se prepararon mezclas de mullita, celsiana (previamente sintetizada y circona (ZTP 8 % Y_2O_3). Por otro lado, para la ruta 2 se mezclaron circón, alúmina, sílice y carbonato de estroncio para obtener el compósito *in-situ*. Las mezclas de polvos en ambas rutas fueron homogenizadas y conformadas por presión uniaxial a 78 MPa. Las mezclas fueron sinterizadas por 10 horas a 1450 °C para la ruta 1 y 1450 °C y 1500 °C para la ruta 2, respectivamente. Se estudió el efecto de los contenidos de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y ZrO_2 sobre la resistencia al choque térmico de estos compósitos. Los compósitos obtenidos por la ruta 2 resultaron no ser adecuados para aplicaciones refractarias y de alta temperatura. La reacción de formación fue incompleta y se formaron fases distintas a las esperadas. Adicionalmente los compósitos presentaron bajas propiedades. Ambos compósitos obtenidos por las dos rutas se caracterizaron por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. A los compósitos obtenidos siguiendo la ruta 1 se les realizó una prueba de choque térmico se templaron las muestras utilizando diferentes gradientes de temperatura (ΔT de 25 – 1000 °C). Los resultados de difracción se muestra la presencia de circón (ZrSiO_4) debido a la reacción de la circona con la sílice durante el tratamiento térmico. Los resultados de microscopía electrónica de barrido muestran una matriz de mullita y celsiana homogéneamente distribuida y aglomerados de circona. En la prueba de resistencia al choque térmico se observó que, al variar el contenido de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y ZrO_2 , en algunas muestras y con un contenido menor de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y ZrO_2 se pierde hasta un 60% de su resistencia mecánica a partir de los 200°C de ΔT . Se encontró también que con un contenido mayor de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y ZrO_2 a partir de los 600 °C de ΔT , las muestras vuelven a recuperar hasta un 80 % de su resistencia inicial. Al incrementarse el ΔT a 1000 °C, se recupera la resistencia mecánica inicial, esto debido a la presencia de las partículas de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y ZrO_2 . De los resultados de expansión térmica se observó un cambio en expansión alrededor de los 800 °C. Este cambio se asoció a la transformación de la fase martensita a tetragonal de la circona. El incremento en resistencia



al choque térmico a alta temperatura se debe al efecto de endurecimiento-transformación que presenta la circona.

ABSTRACT

Refractory composites based on mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), strontium celsian ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) and zirconia (ZrO_2) were obtained by solid state reaction using two different routes. The effect of the contents of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and ZrO_2 on the resistance to thermal shock of these composites was studied varying the amount of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (15, 20, 25 wt. %) and ZrO_2 (5, 15, 25 wt.%). The raw materials for route 1 were mullite, Sr-celsian and zirconia, while for route 2 were used zircon, alumina, silica and strontium carbonate. The powder mixtures were homogenized and conformed by uniaxial pressing at 78 MPa. For route 1, composites were sintered at 1450 °C for 10 hours, while for route 2, composites were sintered at 1450 °C and 1500 °C for 10 hours. Composites obtained following route 2 were not suitable for refractory and high temperature applications. The reaction was incomplete and several other phases were detected, additionally the composites exhibited low properties. Both composites were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was observed the presence of zircon in all the composites, this due to the reaction of silica and zirconia during heat treatment. Micrographs showed an interlocked mullite-celsian matrix and zirconia agglomerates. Thermal shock tests were carried out by cooling in water, samples that were held at different temperatures (ΔT of 25 – 1000 °C). It was observed that, by varying the content of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and ZrO_2 , in some samples with a lower content of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and ZrO_2 , mechanical strength is lost up to 60 %, even a thermal gradient of 200 °C. It was also found that at higher content of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and ZrO_2 from 600 °C of ΔT samples recovered up to 80 % of their initial strength. Samples exposed to a thermal shock of 1000 °C, recuperated its initial mechanical resistance, this was due to the presence of the $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and ZrO_2 particles. Thermal expansion tests showed a volume change at about 800 °C. This change was associated to a martensite-tetragonal phase transformation associated to zirconia. The increase in strength is due to the transformation-toughened mechanism.



INTRODUCCIÓN

La mayoría de los cerámicos tradicionales contienen mullita como parte de su composición final debido a que para su fabricación se hace uso normalmente de aluminosilicatos minerales. La mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), además de tener aplicaciones en cerámicos tradicionales como en porcelanas, baldosas, refractarios, cerámica de mesa, etc., también es un material con aplicaciones en cerámicos avanzados debido a su baja densidad, baja conductividad térmica, baja constante dieléctrica, baja expansión térmica y resistencia a temperaturas elevadas. Sin embargo, posee una baja resistencia a la fractura (K_{IC})^[1].

Un método para mejorar las propiedades mecánicas de la mullita es adicionando circona (ZrO_2). Se ha reportado que se pueden obtener buenas propiedades tanto físicas como químicas y mecánicas adicionando partículas dispersas de circona en una matriz de mullita, mejorando la resistencia al choque térmico y la resistencia mecánica a elevadas temperaturas^[2]. Estas propiedades están relacionadas con los cambios en la estructura cristalina de la circona. Sin embargo, para que la circona actúe como refuerzo de la mullita debe encontrarse presente en su forma tetragonal a temperatura ambiente, esto se logra dopando el material con diversos óxidos.

Por otro lado, la celsiana de estroncio ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, SAS) y la celsiana de bario ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, BAS) son conocidas por sus propiedades atractivas tales como: bajo coeficiente de expansión térmica, buena resistencia al ataque por álcalis, alta temperatura de fusión, buena resistencia a la oxidación y a la reducción y propiedades dieléctricas estables^[3].

Debido a las características particulares antes mencionadas de cada uno de estos materiales, éstos son candidatos para ser utilizados en la fabricación de compósitos mullita-celsiana-circona ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{Sr/BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{ZrO}_2$). No existen en la literatura datos de las propiedades mecánicas de este tipo de compósitos y, por lo tanto, el objetivo de este trabajo se enfoca en la evaluación de sus propiedades y su relación con la microestructura, así como con la cantidad y tipo de componentes en dichos compósitos.



OBJETIVO

El objetivo de esta investigación fue el desarrollo de compósitos mullita - celsiana de estroncio - circona obtenidos por reacción en estado sólido y estudio del efecto del contenido de celsiana y circona sobre las propiedades mecánicas y físicas de los compósitos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar celsiana de estroncio ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).
- Preparar compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ con diferentes cantidades de celsiana.
- Preparar compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 con diferentes cantidades de celsiana y circona, utilizando dos rutas de síntesis por reacción en estado sólido.
- Evaluar la microdureza, resistencia a la flexión, tenacidad a la fractura (K_{1C}), choque térmico, expansión térmica, densidad y porosidad de los compósitos.
- Relacionar la microestructura y cantidad de componentes con la variación en propiedades.



Capítulo I



1. ANTECEDENTES

1.1 Materiales refractarios

Los materiales refractarios son materiales no metálicos, resistentes a altas temperaturas, tienen alta resistencia mecánica y deben poseer alta resistencia al choque térmico para soportar cambios rápidos de temperatura, incluyendo calentamiento y enfriamiento repetidos. Adicionalmente, los materiales refractarios son resistentes a la corrosión y erosión por metales fundidos, vidrios, escorias, gases calientes, etc. ^[4].

Debido a su buena estabilidad térmica, los materiales refractarios son usados en quemadores, hornos, calderas y otras aplicaciones en industrias del hierro y acero, metales no ferrosos, cementos, vidrios, cerámicos, químicos, etc. Es necesario seleccionar el refractario más apropiado para cada aplicación, considerando los factores involucrados, como las materias primas utilizadas, combustibles y condiciones de operación ^[5]. Los refractarios base aluminosilicatos son ampliamente usados en hornos de fusión de aluminio, debido a que son de bajo costo y de gran abundancia ^[6]. Tanto la alúmina como los aluminosilicatos son los materiales cerámicos más utilizados en el campo de cerámicos tradicionales por sus propiedades refractarias.

1.2 Mullita

La mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) es un compuesto aluminosilicato que es ampliamente utilizado en cerámicos, la mayoría de los productos cerámicos contienen mullita como parte de su composición final. La mullita es la única fase estable dentro del sistema sílice - alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y a presión atmosférica su composición química estequiométrica es $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, cristaliza en el sistema ortorrómbico y funde congruentemente a $1850\text{ }^\circ\text{C}$ ^[7]. Este compuesto es un candidato para aplicaciones en cerámicos avanzados debido a su baja densidad, baja conductividad térmica, baja constante dieléctrica, además de que tiene excelentes propiedades a altas temperaturas con una mejor resistencia térmica y de choque térmico debido a la baja expansión térmica. Sin embargo, posee una baja resistencia a la fractura (K_{IC}) ^[8]. Las cerámicas que contienen mullita se han desarrollado en las últimas décadas debido a su mejor tenacidad y resistencia química en los ambientes hostiles ^[9]. Una



manera de incrementar las propiedades mecánicas podría basarse en la incorporación de partículas de circonita (por mecanismos de dureza, tensiones inducidas por transformaciones de fase o microgrietas) ^[10]. La mullita, ya sea pura o mezclada con otros componentes, se usa en aplicaciones de alta temperatura en la industria metalúrgica y del cemento ^[11].

1.3 Mullita – Circonita

Los cerámicos de mullita han sido extensamente estudiados, principalmente por sus excelentes propiedades a elevadas temperaturas, tales como resistencia a la termofluencia y estabilidad de fases. Los compósitos de matriz cerámica ofrecen un mejor desempeño comparado con cerámicos de una sola fase, un método para mejorar las propiedades mecánicas de la mullita es adicionando circonita, estos compósitos presentan en su microestructura una matriz de mullita con una dispersión homogénea de partículas de circonita ^[12]. Existen muchas rutas de procesamiento para producir compósitos cerámicos de mullita-circonita. Sin embargo, debido a la disponibilidad de la materia prima y de producción relacionado con los costos, las rutas más comunes son las de sinterización y las reacciones de estado sólido entre los óxidos ^[13-15]. Algunos autores ^[16] han sugerido el uso de circonita como material de refuerzo de cerámicos base mullita. Entre los materiales cerámicos ingenieriles, la circonita (ZrO_2) es un candidato atractivo para aplicaciones de alta temperatura debido a su alto punto de fusión y excelente resistencia a la corrosión. En tabla 1, se muestran algunas de las propiedades que presentan la mullita y circonita ^[17].

Tabla 1. Propiedades de la mullita y la circonita ^[7,17-18].

Propiedad	Mullita	Circonita	Mullita - Circonita
Punto de fusión	≈ 1830 °C	2600 °C	-
Resistencia a la fractura (K_{IC})	1.5 – 3 MPa m ^{1/2}	9 - 13 MPa m ^{1/2}	~ 4 -11 MPa m ^{1/2}
Resistencia	≈ 200 MPa	200 MPa	-
Módulo de Young	150 GPa	150 - 200 GPa	200-205 GPa
Microdureza	7.4 GPa	10 - 13 GPa	10 - 15 GPa
Resistencia a la flexión	150 MPa	-	265 - 330 MPa
Densidad	3.16 – 3.22 g/cm ³	5.6 g/cm ³	-



Se ha reportado que se pueden obtener valores altos de dureza y de tenacidad a la fractura por la adición de partículas de circonita en la matriz de mullita. Esto se atribuye a la rápida y buena consolidación del material lo que permite obtener materiales con microestructuras finas y con buena retención de circonita en su fase tetragonal, y a la reacción de transformación de la circonita ^[19]. Se fabrican preformas en prensas (pastillas, cilindros, etc.), las cuales son sometidas a tratamientos térmicos para la formación y sinterización del producto. Por lo tanto, los compósitos ofrecen un mejor desempeño comparado con cerámicos de una sola fase. De esta manera, las partículas de circonita son conocidas por ofrecer propiedades mecánicas tales como alta dureza y resistencia en compósitos cerámicos ^[20].

1.4 Celsiana de estroncio

La celsiana de estroncio, $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (SAS), presenta un punto de fusión de 1650 °C y puede encontrarse en dos formas polimórficas: la monocelsiana y la hexacelsiana. La monocelsiana tiene un bajo coeficiente de expansión térmica ($2.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$). La forma hexacelsiana es metaestable a alta temperatura, presenta un alto coeficiente de expansión térmica ($8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) y sufre una transformación de fase reversible entre 600 y 800 °C, lo que causa también una expansión de volumen de aproximadamente 3 %.

La celsiana de estroncio presenta buenas propiedades térmicas y eléctricas. Ésta es químicamente compatible con alúmina y mullita a temperaturas elevadas, además puede ser utilizada como material refractario, y puede actuar como soporte para circuitos integrados, siendo caracterizada por su baja constante dieléctrica ^[21, 22].

El procedimiento para la síntesis de la celsiana de estroncio consiste en el tratamiento térmico de mezclas de Al_2O_3 , SiO_2 y SrCO_3 . En este procedimiento, la cristalización de la forma polimórfica hexagonal de la celsiana que aparece inicialmente se caracteriza por un alto coeficiente de dilatación térmica y es necesario alcanzar temperaturas superiores a 1200 °C para obtener la completa transformación de hexacelsiana en celsiana monoclinica ^[23]. La tabla 2 muestra algunas de las propiedades más importantes, tanto físicas como mecánicas, de la celsiana de estroncio a temperatura ambiente.



Tabla 2. Propiedades físicas y mecánicas de la celsiana de estroncio (SAS) ^[24].

Propiedad	Valor
Densidad (g/cm ³)	~ 3.1
Resistencia a la flexión (MPa)	100-130
Módulo de Young (GPa)	60-80
Tenacidad a la fractura (MPa m ^{1/2})	~ 2.5

1.5 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas juegan un papel importante a largo plazo en los cerámicos, por lo tanto, son un factor crítico para el funcionamiento de los componentes basados en cerámica. Los cerámicos son asociados generalmente por sus distintivas propiedades, algunas singularmente benéficas y otras restrictivas, las cuales determinan el uso de éstos ^[25].

Rendtorff *et al.* ^[26] reportaron la influencia de la composición de partida de los compósitos mullita – circona – circón, con contenidos desde un 15 – 85 % e.p. de circón sobre las propiedades mecánicas. Se observó que los compósitos con mayor cantidad de circón presentaban una mayor tenacidad a la fractura y energía de inicio de formación de fractura, reportando valores de tenacidad a la fractura de 1.8 MPa m^{1/2}.

Rendtorff *et al.* ^[27] reportaron la influencia de la cantidad añadida de mullita – circona (MZ), sobre las propiedades mecánicas y la resistencia al choque térmico en materiales de circonio, variando los contenidos de 15 – 45 % e.p. Se observó que la resistencia a la flexión mostró un aumento gradual con la cantidad de MZ en la composición original. Estos valores son ligeramente más bajos que los dados en la literatura para mullita pura (254 MPa), mullita-circona (aproximadamente 215 MPa) y circón puro (150-320 MPa) para varios productos procesados a 1600 °C.

Rendtorff *et al.* ^[28] estudiaron la microestructura y la resistencia al choque térmico para compósitos de mullita – circona. Ellos utilizaron dos rutas de procesamiento: la sinterización reactiva de alúmina – circon y sinterización directa de mullita – circona, y reportaron que



ambas rutas de procesamiento dieron como resultado compuestos cerámicos con contenidos de fase similar, pero con diferencias microestructurales, mientras que la resistencia al choque térmico aumentó cuando se usó el circón como fase de unión en lugar de alúmina o la mezcla de alúmina y circón.

Peng-fei Liu *et al.* ^[29] reportaron la microestructura y propiedades mecánicas afectadas por las diferentes temperaturas de sinterización de compósitos mullita-circona utilizando la técnica de *gelcasting*. La mezcla se preparó y homogenizó con 82 % mol de ZrO_2 , 3 % mol de Y_2O_3 , 9 % mol de Al_2O_3 y 6 % mol de SiO_2 en polvo, y se utilizaron temperaturas de 1350 - 1550 °C durante 3 horas para completar el sinterizado. Se encontró que la temperatura de sinterización influye significativamente en la microestructura y propiedades, y se determinó que la temperatura de sinterización óptima fue 1500 °C, ya que obtuvieron mejor resistencia a la flexión de 890.4 MPa, tenacidad a la fractura de 10.2 MPa m^{1/2}, mayor dureza Vickers de 13.2 GPa y la máxima densificación.

Ortiz *et al.* ^[30] reportaron compuestos basados en $Al_6Si_2O_{13}$ - $BaAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 evaluando sus propiedades mecánicas. Los compuestos fueron desarrollados por dos métodos, el primero fue mezclando los compuestos y el segundo mediante reacción *in situ*, ambos tipos de compósitos fueron sinterizados a 1450 °C. En ambos casos la cantidad de celsiana varió (8, 16 y 24 % e.p.) y la cantidad de circona se mantuvo constante en 20 % e.p. Se observó que la tenacidad a la fractura en los compósitos aumentó de 1.96 a 3.07 MPa m^{1/2}, esto ocurrió al aumentar el contenido de celsiana de bario.

Dos Santos *et al.* ^[31] reportaron la correlación entre la resistencia a la fractura y trabajo de fractura de los compósitos de Al_2O_3 - $Al_6Si_2O_{13}$ - ZrO_2 . Las muestras fueron preparadas por sinterización reactiva de alúmina, con contenidos desde 0 a 15 % e.p. de circón, para producir los diferentes materiales compuestos. Se encontró que al aumentar el contenido de circona la tenacidad a la fractura incrementó desde 5.3 a 5.6 MPa m^{1/2}, mientras que el trabajo de fractura también incrementó con el contenido de circona desde 34 a 67 J/m².

Vázquez *et al.* ^[32] reportaron el comportamiento mecánico de materiales refractarios de alúmina – circona – mullita. Se prepararon tres mezclas con diferentes contenidos de alúmina – circona – sílice, la circona utilizada no era estabilizada. Las tres mezclas fueron preparadas en un molino de atrición, posteriormente fueron prensadas a 55 MPa y sinterizadas a 1450,



1550 y 1650 °C. Se encontró que al aumentar la temperatura de sinterización el módulo elástico incrementaba, reportando valores por encima de 135 GPa para las muestras sinterizadas a 1650 °C, mientras que para las muestras sinterizadas a 1450 °C se reportaron valores de entre 105 – 115GPa. La resistencia máxima a la flexión que obtuvieron fue de 185MPa para las muestras sinterizadas a 1650°C.

Algunos autores ^[33] estudiaron la influencia de agregar un 20 % en volumen de ZrO₂ estabilizado (Y-TZP) en una matriz de SiZrO₄ y reportaron aumentos de 40% de tenacidad y 20 % de resistencia. El estudio mostró que la transformación y el microcraqueo fueron los mecanismos involucrados en el aumento de la tenacidad y la resistencia.

Existen otras alternativas para mejorar la resistencia a la corrosión de los refractarios de aluminosilicato utilizando BaSO₄, BaCO₃ o SrCO₃. La formación de compuestos como SrAl₂Si₂O₈ o BaAl₂Si₂O₈ llena los poros y canales refractarios reduciendo la porosidad y la penetración del aluminio fundido ^[34, 35]. Además, el SrAl₂Si₂O₈ tiene propiedades anticorrosivas en las aleaciones de aluminio. En estudios anteriores se ha comprobado que al adicionar SrAl₂Si₂O₈ se presentan ángulos de contacto de 122° ^[36], 152.8°, 140.6°, 130.2° y 149° en sustratos de mullita recubiertos de SrAl₂Si₂O₈ ^[37 – 38], por lo tanto, la corrosión disminuye en los compósitos de mullita. La presencia de celsiana en materiales aluminosilicatos como segunda fase ha mostrado una mejora en la resistencia a la corrosión en contacto con aleaciones de aluminio fundido ^[39].

Como ya se mencionó, las propiedades mecánicas en estos compósitos son muy importantes, y una de las propiedades más importantes es la resistencia al choque térmico; la presencia de un gradiente de temperatura puede dar lugar a tensiones térmicas en materiales sólidos. Sin embargo, si este gradiente de temperatura se aplica repentinamente, puede conducir a un "choque térmico". Este gradiente de temperatura puede ser el resultado de un calentamiento repentino, que conduce a un choque caliente, o puede ser causado por un enfriamiento repentino, que causa un choque frío ^[40]. La resistencia al choque térmico se puede definir como la capacidad del material para soportar diferentes formas de falla que pueden tener lugar durante el enfriamiento o calentamiento rápido. La resistencia al choque térmico no es una propiedad intrínseca de un material y está fuertemente relacionada con el tamaño y la forma ^[41 - 43] del material, así como la duración y el método por el cual se aplica el gradiente



térmico ^[40, 42, 44]. No obstante, algunas de las propiedades del sólido que pueden afectar su resistencia al choque térmico incluyen el coeficiente de expansión térmica (CTE) ^[40, 43, 45], la conductividad térmica, la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad, la tenacidad, la difusividad térmica y la relación de Poisson ^[41, 45].



Capítulo II



2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la preparación de los compósitos utilizados en esta investigación se utilizaron polvos de carbonato de estroncio (SrCO_3 , con 99.7 % de pureza, Solvay México), alúmina (Al_2O_3 , alúmina calcinada, Almatís), mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Kyanite Mining Corporation, Virginia, malla No. 325), circonita (ZrO_2 estabilizada con itria, YSZ 8% mol, Advanced Materials, Inframat), caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Optikast, KT Clay, Monterrey) y circonio (ZrSiO_4 , Zir-cast 8332, Princeminerals). A cada uno de los materiales se les realizó un análisis de fluorescencia de rayos X para obtener su composición química.

A continuación, en la figura 1, se presenta un diagrama de flujo del trabajo experimental realizado.

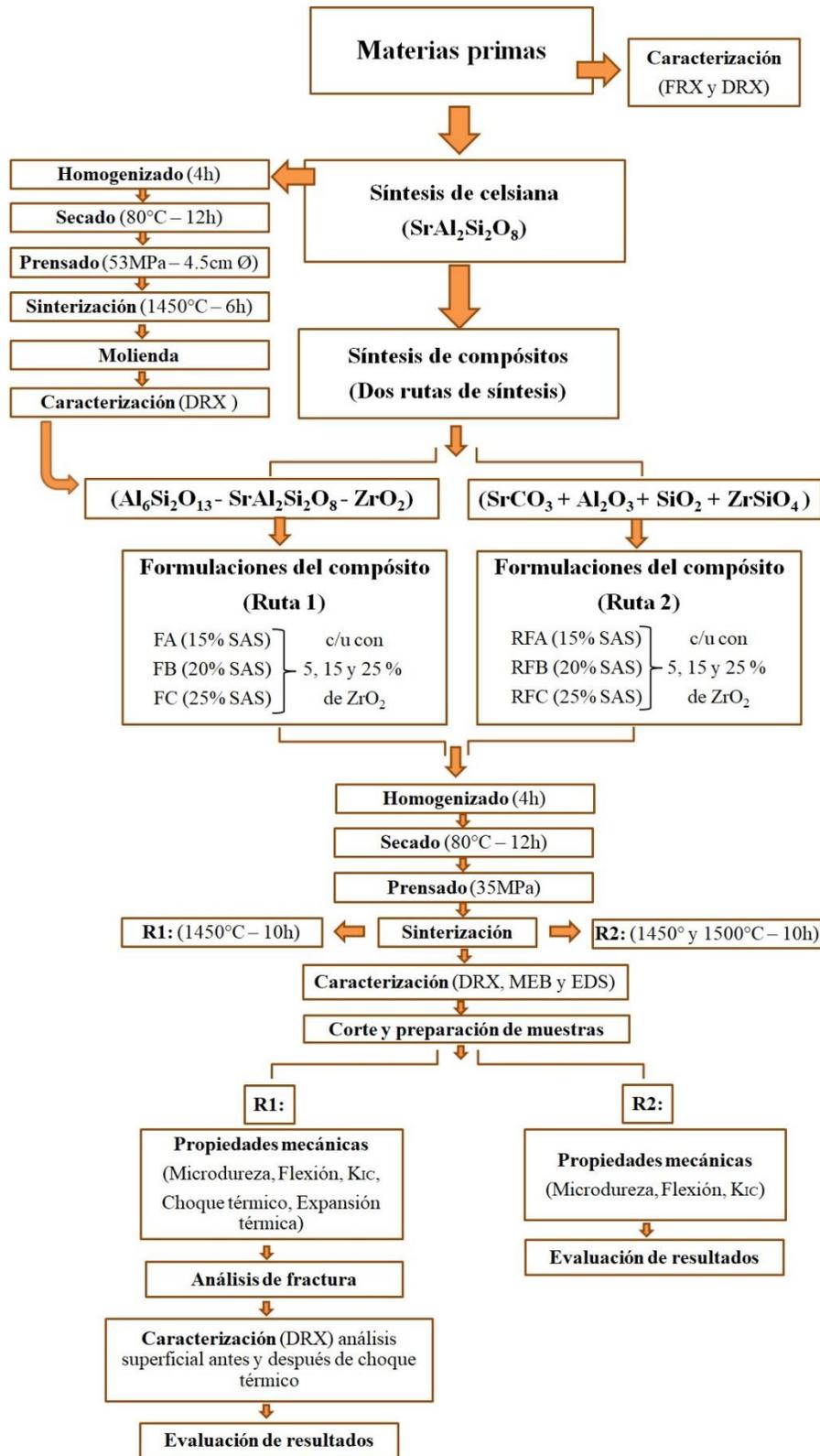


Figura 1. Diagrama de flujo del trabajo experimental.



2.1 Síntesis de celsiana

Se elaboró el compuesto celsiana de estroncio ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) a partir de una mezcla estequiométrica de carbonato de estroncio (SrCO_3) y caolín $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, de acuerdo con la reacción 1:



El caolín utilizado en este trabajo contenía una mayor cantidad de sílice. Basándose en la composición química de dicho caolín, se fijó la cantidad de sílice necesaria para formar la celsiana estequiométrica y se determinó la cantidad de alúmina adicional necesaria para completar la reacción. La mezcla se homogenizó en frascos de plástico con acetona y bolas de alúmina por un tiempo de 4h y luego se secó a 80°C por un tiempo de 12h. Posteriormente se prensaron uniaxialmente pastillas de 4.5cm de diámetro con una carga de 75MPa (Prensa Carver Mod. 4350). Las pastillas se trataron térmicamente a 1450°C con 6h de permanencia y una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Estas muestras sinterizadas se molieron en un molino de bolas con una relación 2:1, hasta alcanzar un tamaño aproximado de $63\mu\text{m}$. Para corroborar la formación de la celsiana, las muestras fueron analizadas por medio de difracción de rayos-X (DRX). Se empleó radiación $\text{CuK}\alpha$ en un equipo Philips X'Pert 3040, a una velocidad de barrido de $0.03^\circ/\text{s}$, en un intervalo 2θ de 10 a 80° .

2.2 Síntesis para la obtención de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2

Se utilizaron dos métodos para la obtención del compósito:

El primer método (ruta 1) para la preparación del compósito, inició con el mezclado de los compuestos previamente obtenidos: la celsiana, la circona y la mullita.

La ruta 2 es una reacción en estado sólido de una mezcla de alúmina, circón, caolín y carbonato de estroncio, se utilizó caolín como fuente de sílice, para obtener la celsiana, la circona y la mullita, para ello, se partió de la siguiente reacción estequiométrica (2):



En la tabla 3, se establecen las diferentes formulaciones que se propusieron en la presente investigación, donde cada una de las formulaciones de la ruta 1 (FA, FB y FC) y la ruta 2 (RFA, RFB y RFC) tienen tres composiciones diferentes. Estas se identificaron de la



siguiente manera, por ejemplo, para las formulaciones FA y RFA, todas contienen un 15 % de celsiana y tres diferentes porcentajes de circona (5, 15 y 25 % e.p.).

Así, de la misma manera, se identifican las formulaciones FB y RFB, y FC y RFC, con sus tres composiciones cada una, variando la cantidad de celsiana y circona.

Tabla 3. Formulaciones del compuesto mullita - celsiana de estroncio - circona

Formulación		% en peso de celsiana	% en peso de circona	% en peso de mullita
FA y RFA	1	15	5	80
	2		15	70
	3		25	60
FB y RFB	1	20	5	75
	2		15	65
	3		25	55
FC y RFC	1	25	5	70
	2		15	60
	3		25	50

Las mezclas se homogenizaron en frascos de plástico con acetona y bolas de alúmina por un tiempo de 4h seguido de un secado a 80 °C por 12 h. Se conformaron probetas de 7×3×1cm mediante presión uniaxial con una carga de 35 MPa. Para el primer método (ruta 1), las muestras fueron sinterizadas a 1450 °C, mientras que para el segundo método (ruta 2), las muestras fueron sinterizadas a 1450° y 1500 °C. Todos los compósitos se sinterizaron por un tiempo de 10 h, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

2.3 Ensayos físicos

2.3.1 Densidad del compuesto

La densidad del compuesto se evaluó mediante el principio de Arquímedes. Las muestras utilizadas fueron tabletas de 2 cm de longitud, 1.5 cm de ancho y 1 cm de alto. Los valores de densidad se calcularon mediante la ecuación (1) ^[46]:

$$\rho = \left(\frac{A}{A-B} \right) * \rho_0 \quad (1)$$



Donde:

ρ = Densidad aparente del material (g/cm^3), A = Peso del material en seco (g), B = Peso del material sumergido en el fluido (g), y ρ_o = Densidad del fluido (g/cm^3), que en este caso es agua destilada.

2.3.2 Norma ASTM C 20-00

La norma establece que los especímenes se secan a 105 – 110 °C durante 1h determinándose el peso en seco del material (P_{sec} , g). La saturación del material consiste en colocar los especímenes en agua y llevar ésta a ebullición durante 2 h, manteniendo los especímenes cubiertos durante el periodo de ebullición sin permitir el contacto de éstos con el fondo caliente del contenedor. Al término del tiempo establecido, cada una de las muestras se pesa determinando el peso sumergido (P_{sum} , g). Los especímenes se enfrían a temperatura ambiente, manteniéndose cubiertos con agua por un tiempo mínimo de 12 h, al término de este periodo, con una tela de algodón se remueven todas las gotas de agua de la superficie, determinándose el peso saturado (P_{sat} , g) ^[47].

- Densidad aparente

La densidad aparente (ρ_{ap}) es la masa del material seco por unidad de volumen total de la pieza. La densidad aparente se calcula con la siguiente ecuación (2):

$$\rho_{\text{ap}} = \frac{P_{\text{sec}}}{P_{\text{sec}} - P_{\text{sum}}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

- Porosidad aparente

El porcentaje de porosidad aparente (P_{ap}), porosidad abierta, se calcula mediante la siguiente ecuación (3):

$$P_{\text{ap}} = \left[\frac{P_{\text{sat}} - P_{\text{sec}}}{V} \right] \cdot 100 \quad (3)$$

2.4 Pruebas mecánicas

2.4.1 Microdureza Vickers

Se prepararon probetas de 2 cm de longitud, 1.5 cm de ancho y 1cm de alto. Las muestras fueron pulidas hasta obtener un acabado espejo. Posteriormente éstas fueron indentadas,



utilizando un microdurómetro (marca Wilson Tukom, modelo 300FM) con capacidad de carga hasta 10 Kg. La carga usada para la evaluación de la microdureza en estos compósitos fue de 1 Kg. Para cada probeta se realizaron diez mediciones de la microdureza. Los valores de dureza Vickers se calcularon mediante la ecuación (4) ^[48].

$$Hv = 0.0018544 * \left(\frac{F}{a^2}\right) \quad (4)$$

Donde:

Hv = Microdureza Vickers (GPa).

F = Carga aplicada (N).

a = Promedio de la diagonal de la huella (m).

2.4.2 Ensayos de flexión para el módulo de ruptura

Este ensayo se llevó a cabo mediante el uso de un dispositivo para ensayos de flexión en tres puntos adaptado a una máquina electromecánica de ensayos universales marca MTS modelo QTEST/100 con una capacidad de 100 KN, a una velocidad de avance del cabezal de 0.5 mm/seg. Se realizaron 10 mediciones de la resistencia a la flexión. Para obtener el valor de módulo de ruptura se empleó la ecuación (5) ^[49]:

$$RF = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (5)$$

Donde:

RF = Resistencia a la flexión (MPa).

P = Carga aplicada (N).

L = Distancia entre los puntos de apoyo (m).

b = Ancho de la probeta (m).

d = Alto de la probeta (m).



2.4.3 Módulo de elasticidad

En esta etapa experimental se calculó el módulo de elasticidad o módulo de Young (E) mediante la ecuación (6), donde se utilizó la pendiente de la curva carga vs deflexión que fue determinada de la prueba de flexión en tres puntos ^[27].

$$E = \frac{mL^3}{4bd^3} \quad (6)$$

Donde:

E = Módulo de elasticidad (GPa).

m = Pendiente de la curva carga vs deflexión (N/m).

L = Distancia entre los puntos de apoyo (m).

b = Ancho de la probeta (m).

d = Alto de la probeta (m).

2.4.4 Tenacidad a la fractura (K_{IC})

2.4.4.1 Ensayos de flexión para tenacidad a la fractura

Para determinar la tenacidad a la fractura se prepararon probetas con una entalla, la cual se localizó a la mitad de la longitud total de la muestra, con una profundidad de aproximadamente 20 % de su espesor. El equipo que se utilizó fue una máquina electromecánica de ensayos universales marca MTS modelo QTEST/100 con una capacidad de 100 KN y la prueba se realizó a una velocidad de avance del cabezal de 0.5mm/seg. Se realizaron 5 mediciones por composición y se reporta el valor promedio. El factor crítico de intensidad de esfuerzos se calculó de acuerdo con las ecuaciones (7) y (8) ^[50].

$$K_{IC} = Y \frac{3LF}{2bd^2} * \sqrt{c} \quad (7)$$

$$Y = 1.93 - (3.07 * (c/d)) + (13.66 * ((c/d)^2)) - (23.98 * ((c/d)^3)) + (25.22 * ((c/d)^4)) \quad (8)$$



Donde:

K_{IC} = Tenacidad a la fractura (MPa m^{1/2}).

Y = Factor adimensional.

L = Distancia entre los puntos de apoyo (m).

F = Carga aplicada (N).

b = Ancho de la probeta (m).

d = Alto de la probeta (m).

c = Longitud de la entalla (m).

2.4.5 Trabajo de fractura

El trabajo de fractura es el valor promedio del trabajo externo consumido para producir o iniciar la formación de una grieta durante la fractura. Experimentalmente se determina en función del área bajo la curva de carga - desplazamiento obtenida durante las pruebas estables, donde todo el trabajo realizado produce nuevas superficies de fractura. Se calculó de acuerdo con la ecuación (9) [27]:

$$\gamma_{wof} = \frac{U}{[2 * b(d - c)]} \quad (9)$$

Donde:

Γ_{wof} = Trabajo de fractura (J/m²).

U = Área bajo la curva (J).

b = Ancho de la probeta (m).

d = Alto de la probeta (m).

c = Longitud de la entalla (m).



2.4.6 Resistencia al choque térmico

Para la evaluación de la resistencia al choque térmico se utilizó una mufla marca Felisa para 1100°C. Las probetas utilizadas fueron idénticas a las probetas utilizadas en la prueba de flexión en tres puntos. La prueba consistió en realizar tratamientos térmicos a 200, 400, 600, 800 y 1000 °C, manteniendo las probetas por un periodo de 1 hora para homogenizar su temperatura dentro del horno. Posteriormente, las probetas fueron enfriadas bruscamente sumergiéndolas en agua a temperatura ambiente. Se midió la resistencia a la flexión en tres puntos para cada una de las muestras tratadas térmicamente siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.4.2. Para cada temperatura se ensayaron 5 probetas y se reporta el valor promedio ^[51].

2.4.7 Coeficiente de expansión térmica

Para la evaluación del coeficiente de expansión térmica se cortaron probetas de 50x4x3mm. Se utilizó el equipo NETZSCH DIL 402 EP y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El rango de temperatura utilizado fue desde temperatura ambiente hasta 1100 °C, con alúmina como material estándar.



Capítulo III



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Materias primas

3.1.1 Fluorescencia de rayos X

Se realizó el análisis químico de las materias primas que se utilizaron, la técnica que se requirió para este análisis fue fluorescencia de rayos X, la cual proporciona un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en las materias primas. En la tabla 4 se muestra la composición química de los materiales de partida para la realización del proyecto. Es importante mencionar que de acuerdo con este análisis el circonio contiene un exceso de sílice que fue tomado en cuenta para la formación de compósitos.

Tabla 4. Composición química de las materias primas.

Compuestos % e. p.	SrCO ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	ZrO ₂	ZrSiO ₄
Al ₂ O ₃	1.43	97.57	32.48	51.585	0.024	0.774
SiO ₂	2.31	1.49	60.767	45.18	5.96	31.34
SrO	74.3	-	0.118	0.021	-	-
ZrO ₂	-	-	0.099	0.058	75.94	58.296
SO ₃	0.16	0.039	1.34	0.111	-	0.091
CaO	-	0.11	0.32	0.227	0.069	0.093
Fe ₂ O ₃	0.023	0.032	0.352	0.917	0.0342	0.175
Na ₂ O	0.18	0.313	0.088	0.024	0.324	0.038
HfO ₂	-	-	-	-	1.33	8.783
TiO ₂	-	-	0.59	1.46	-	0.158
BaO	1.12	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	0.767	0.077	0.005	0.01
P ₂ O ₅	0.35	-	0.22	0.138	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	11.13	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0.021	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	0.049	-	0.887	0.02



3.1.2 Difracción de rayos X

En la figura 2 se muestran los difractogramas de las materias primas utilizadas para la realización del proyecto. La muestra etiquetada como caolín presenta dos únicas fases identificadas como cuarzo (Q) y cristobalita (C), ésta es una de las materias primas más utilizadas en la industria de la cerámica. La muestra etiquetada como alúmina presenta una única fase, identificada como alúmina (A). La muestra etiquetada como mullita presenta dos fases, identificadas como mullita (M) y cuarzo (Q), esta materia prima es un candidato prometedor para aplicaciones de cerámicos avanzados. La muestra etiquetada como circona presenta dos fases, circona monoclinica (Zm) y circona tetragonal (Zt), con características que la hacen sumamente interesante para un gran número de aplicaciones.

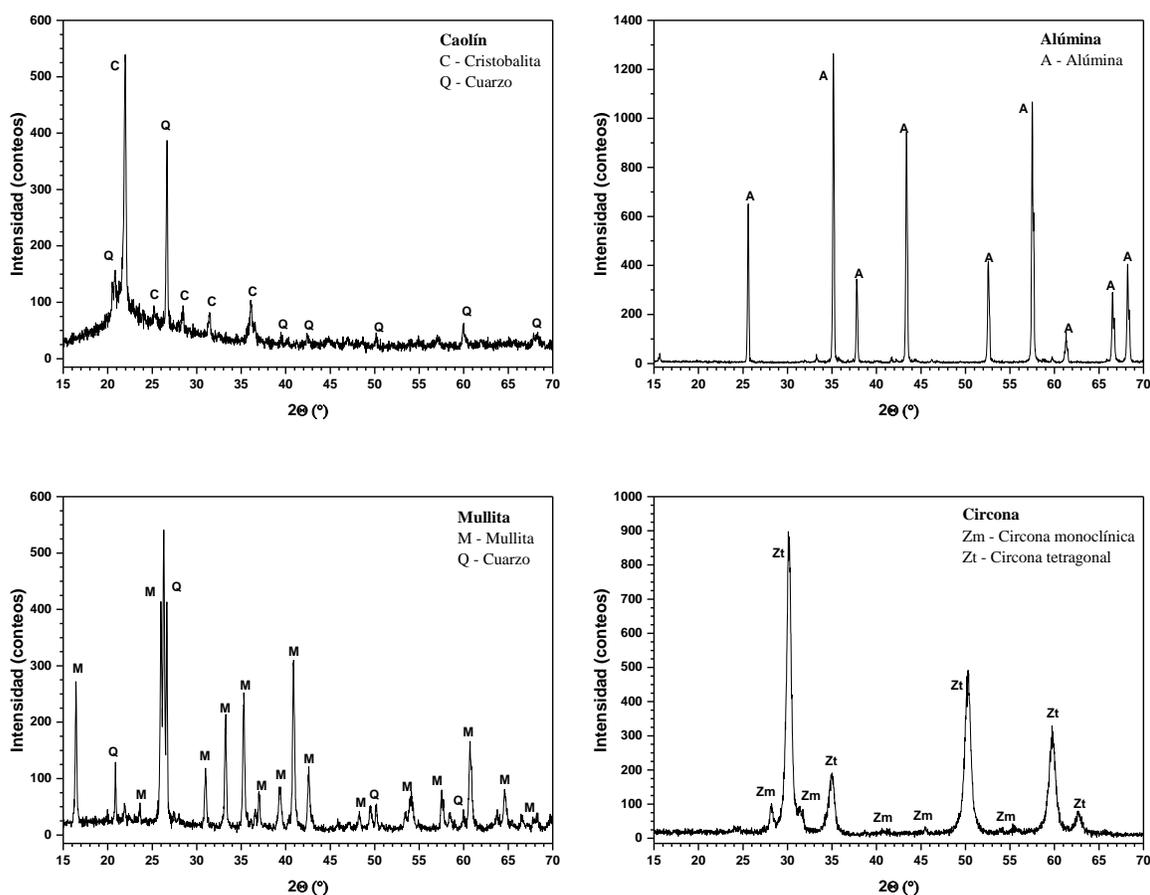


Figura 2. Difractogramas de rayos X correspondientes a las materias primas.



3.2 Ruta 1: Compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2

3.2.1 Compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C

3.2.1.1 Celsiana de estroncio

En la figura 3 se muestra el difractograma del compuesto que fue obtenido de acuerdo con la reacción 1, sinterizado a 1450°C . Se puede observar que, a esta temperatura, la formación de la celsiana de estroncio monoclinica es completa.

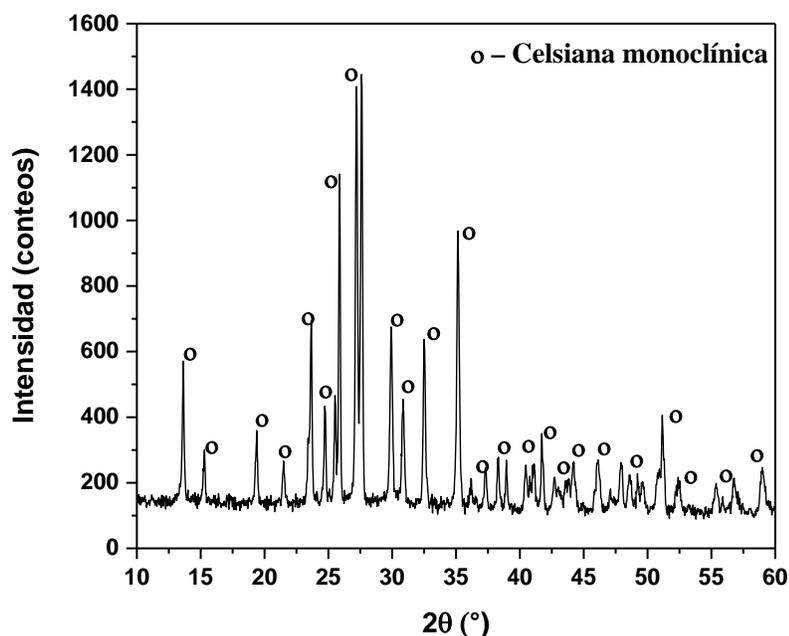


Figura 3. Difractograma de rayos X de la celsiana de estroncio (SAS) obtenida por síntesis.

3.2.1.2 Difracción de rayos X de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C .

La figura 4 muestra los patrones de difracción de los compósitos obtenidos por la ruta 1 de las tres formulaciones establecidas, de acuerdo en la tabla 3, sinterizadas a 1450°C por 10 horas. En la figura 4a, que corresponde a la formulación FA con el 15 % de celsiana y 5 % de circonita, se observan picos correspondientes a la mullita (M) y al circonita (Zr). En este patrón de difracción no se observan picos característicos de la celsiana de estroncio lo cual

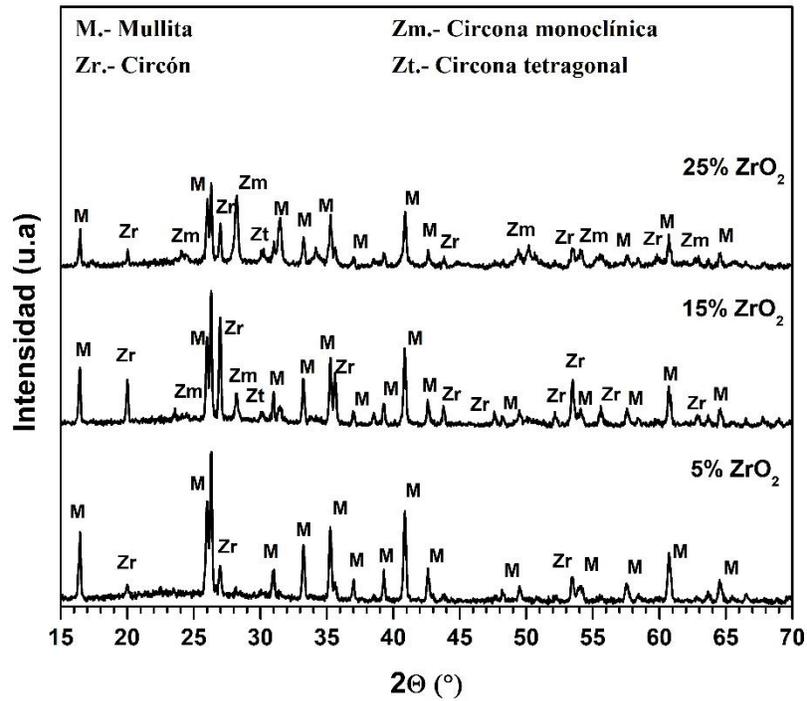


se debe a que la celsiana acepta en su composición la sílice libre formando una fase vítrea, esto debido al exceso de sílice en la mullita utilizada. El circón se forma de la reacción entre la circona y la sílice libre. Para esta misma formulación FA, pero con el 15 % y 25 % de circona, se observan picos característicos de la mullita (M), el circón (Zr), la circona monoclinica (Zm) y la tetragonal (Zt), esta última en menor cantidad. Se observa que, en este patrón de difracción, no se presentan picos característicos de la celsiana de estroncio. Conforme se aumenta el porcentaje de circona se observan claramente los picos característicos de la circona monoclinica (Zm) y la tetragonal (Zt). En la figura 4b, que corresponde a la formulación FB con 20 % de celsiana, los difractogramas muestran picos característicos de la mullita (M), la circona monoclinica (Zm) y la circona tetragonal (Zt). Esta última fase solo se presenta cuando se tiene un 25 % de circona, y el circón (Zr) solo se presenta cuando se tiene un 5 % de circona. En la figura 4c, que corresponde a la formulación FC con 20 % de celsiana, se observa la presencia de picos característicos de la mullita (M), la circona monoclinica (Zm) y la celsiana de estroncio monoclinica (C), esta última fase se presenta a partir del 15% de circona debido a la disminución de la cantidad de mullita, ya que se tiene una menor cantidad de sílice libre, por lo tanto se observa la disminución de la intensidad de los picos de mullita y un aumento de la intensidad de la celsiana cristalina.



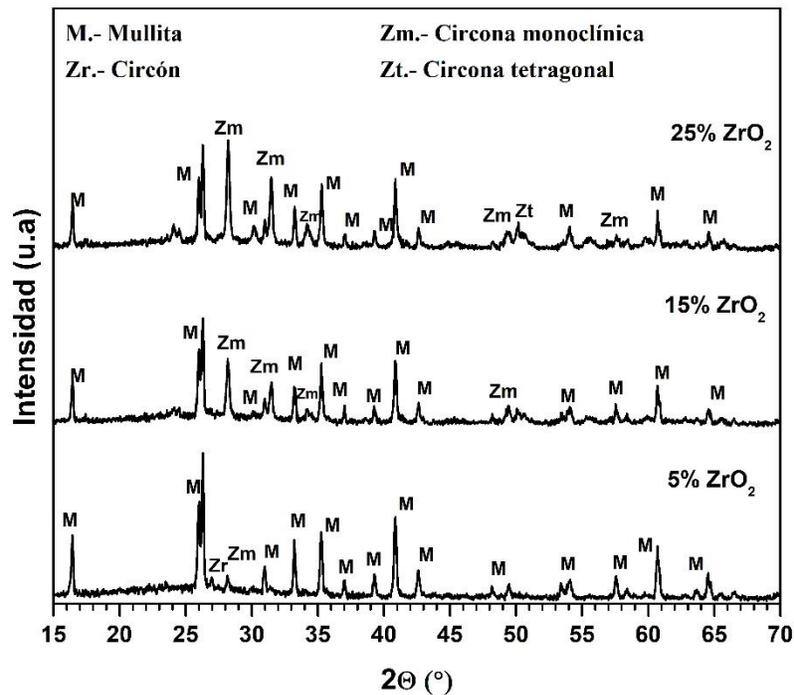
a)

FA - 15% Celsiana



b)

FB - 20% Celsiana



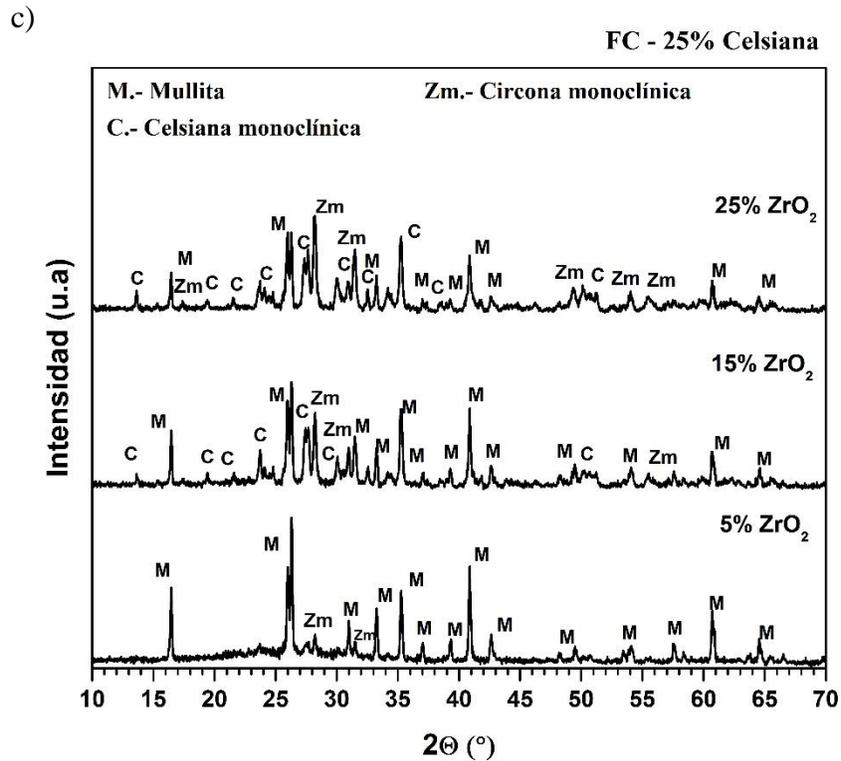


Figura 4. Patrones de difracción de los compósitos obtenidos sinterizados a 1450 °C:
a) FA con 15 % de celsiana, b) FB con 20 % de celsiana y, c) FC con 25 % de celsiana.

Por lo tanto, con los resultados que se obtienen, se sugiere que la formación del circón, en los compósitos con el 15 % de celsiana y sinterizados a 1450 °C, puede ocurrir debido el exceso de sílice que presenta la mullita o por la temperatura de sinterización de 1450 °C, debido a que el circón no se alcanza a descomponer completamente.

Así, se asume que el circón se puede formar de acuerdo con las siguientes reacciones:

- Se presenta la reacción de la sílice con la circona (2) para formar directamente la fase circón.



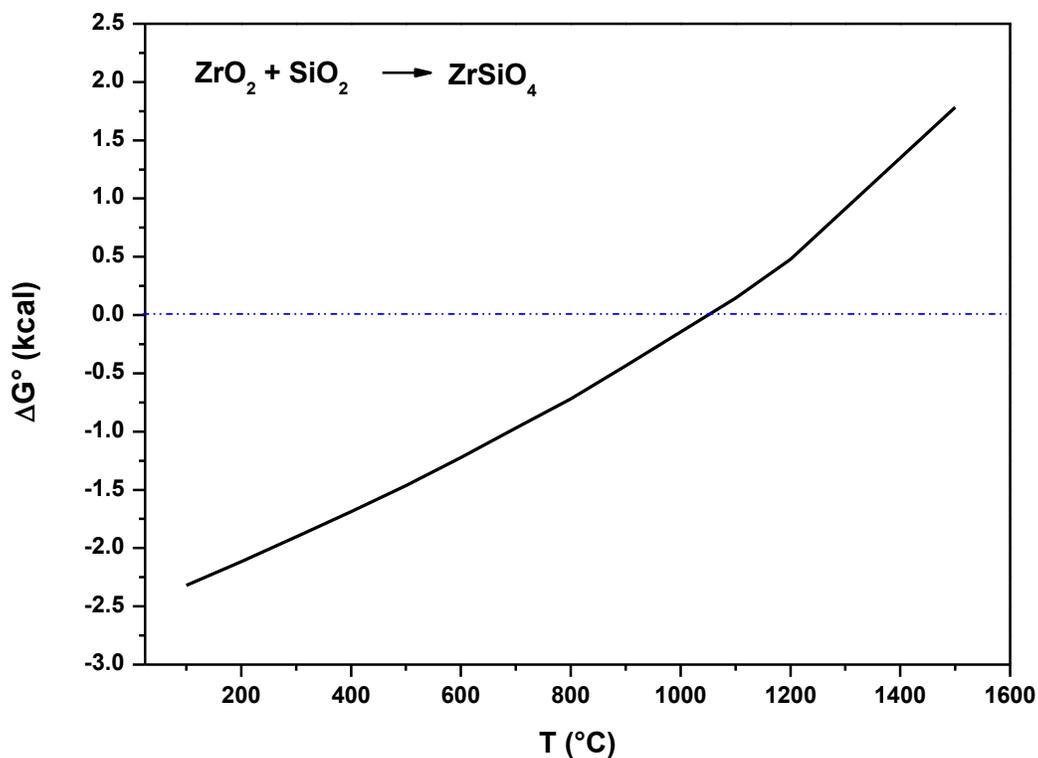


Figura 5. Gráfico de la energía libre de Gibbs de la reacción (2).

En la figura 5 se presenta la energía libre de Gibbs de la reacción (2) con respecto a la temperatura y se observa que el circón se forma a temperaturas menores a 1050°C y, alcanzando esa temperatura, el circón se deja de formar. Por lo tanto, a temperaturas mayores de 1050°C el circón no es estable y se descompone en sílice y circonita de acuerdo con la reacción (3). La figura 6 presenta la energía libre de Gibbs de esta reacción con respecto a la temperatura.



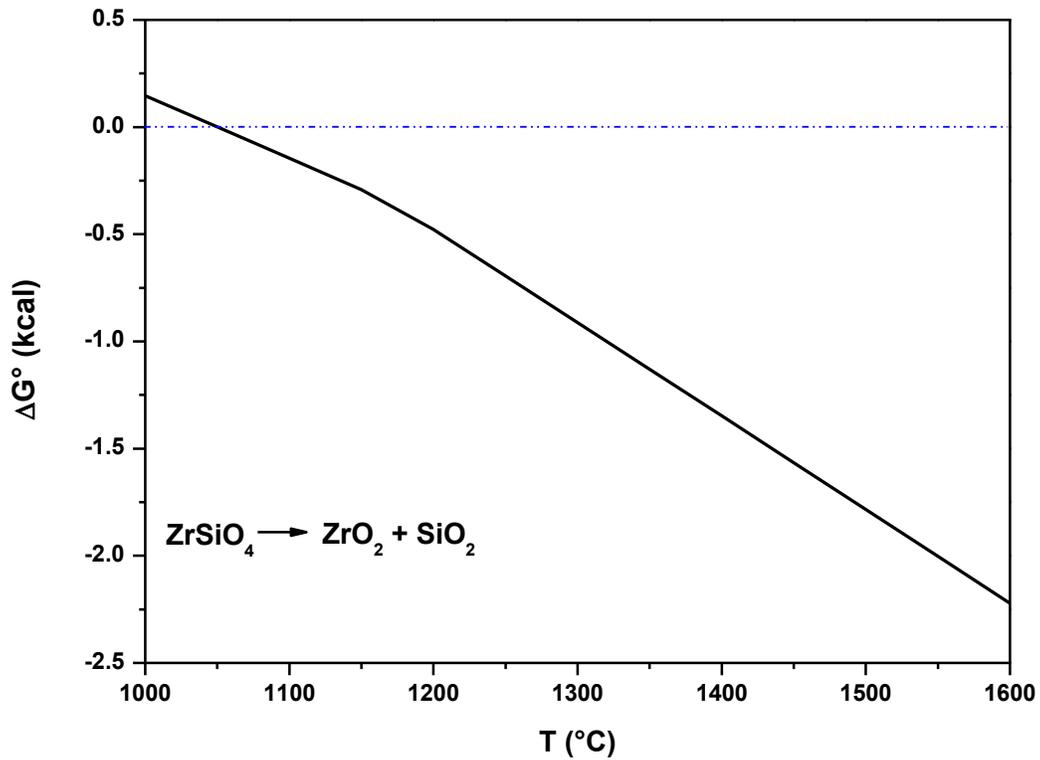


Figura 6. Gráfico de la energía libre de Gibbs de la reacción (3).

- Se presenta la reacción de la mullita con la circona (4) para formar circón y alúmina.



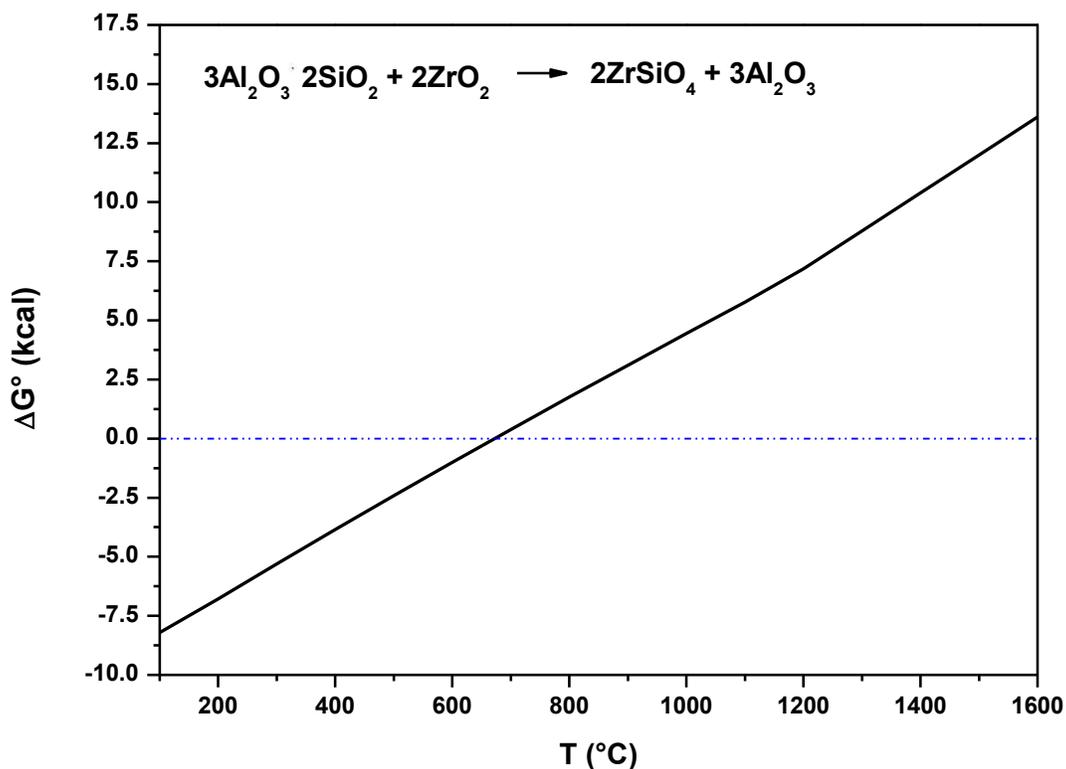


Figura 7. Gráfico de la energía libre de Gibbs de la reacción (4).

De acuerdo con la figura 7, se puede observar que la reacción (4) se lleva a cabo a temperaturas menores a 650 °C. Comparando las reacciones (2) y (4), se concluye que es más probable que se forme el circón por el exceso de sílice en la mullita y no por la mullita estequiométrica.

3.2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y EDS de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C.

En las figuras 8, 9 y 10 se muestran las micrografías de MEB, a diferentes aumentos y con sus respectivos análisis EDS, de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C por 10 horas. Los compósitos fueron atacados químicamente con ácido fluorhídrico para revelar la microestructura. Las micrografías muestran la presencia de poros irregulares. Se observa, a bajos aumentos, que hay una distribución homogénea de fases además de una porosidad cerrada en toda la microestructura, mientras que, a altos aumentos, se observan aglomerados de partículas de circona.



En la figura 8 (FA:1, 2 y 3) se observan cuatro fases principales: partículas aglomeradas de color blanco que corresponden a la circonita (el análisis EDS (1) muestra su composición), una fase de color gris alrededor de la circonita (el análisis EDS (2) corresponde a la fase circonita), otra fase en forma de agujas o barras de color gris oscuro (el análisis EDS (3) indica que corresponden a la matriz de mullita) y una cuarta fase de color gris claro (el análisis EDS (4) indica que corresponde a la fase de celosina de estroncio). Solo en la micrografía FA:3 se observa la presencia de la fase de alúmina,

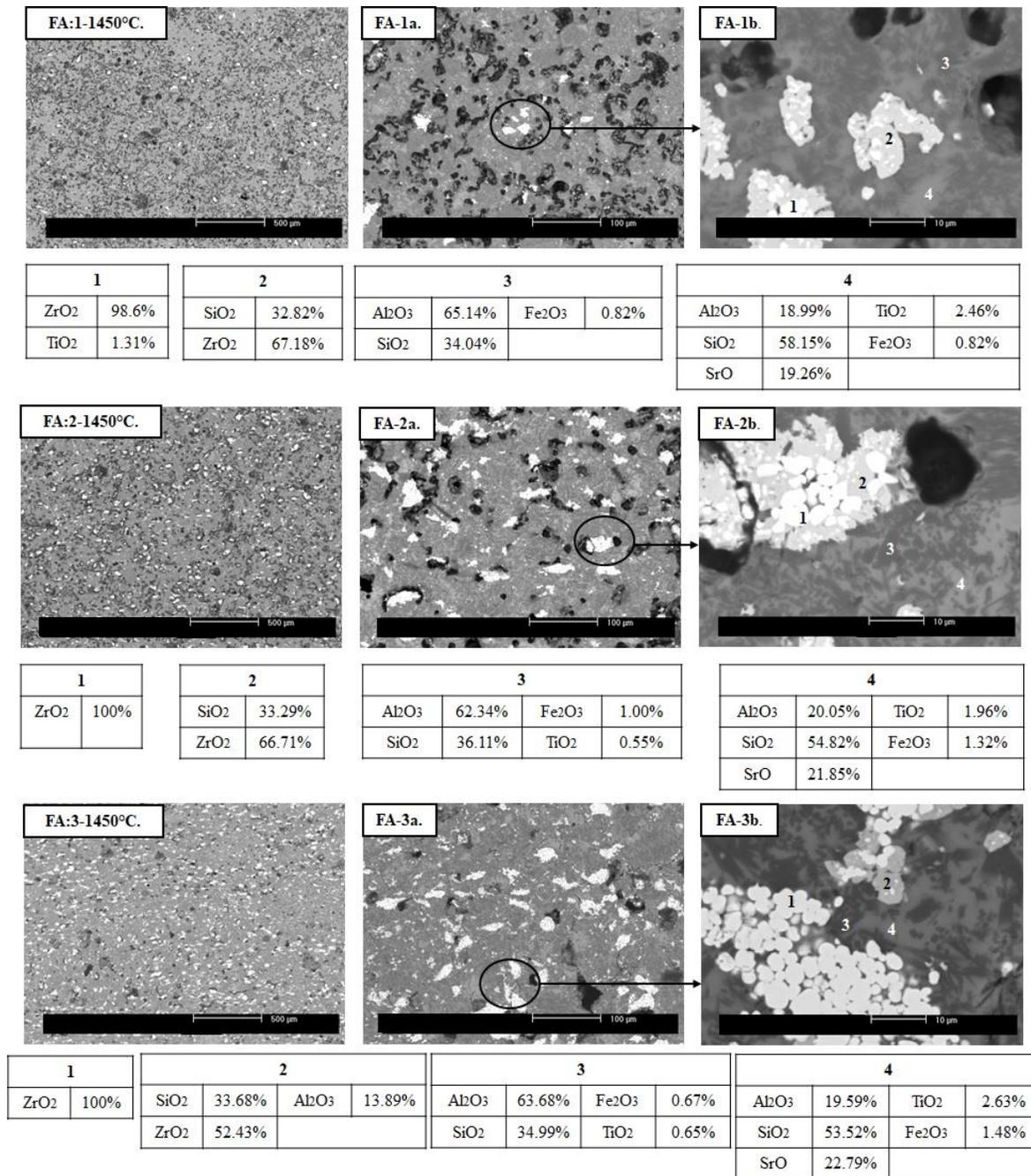


Figura 8. Micrografías de MEB y análisis EDS de los compósitos FA, sinterizados a 1450 °C, todos con el 15 % de celsiana: FA:1 con un 5 % ZrO₂, FA:2 con un 15 % ZrO₂ y FA:3 con un 25 % ZrO₂.

La figura 9 (FB:1, 2 y 3) indica que existen cuatro fases principales: partículas aglomeradas de color blanco que corresponden a la circona (el análisis EDS (1) muestra su composición), una fase de color gris alrededor de la circona (el análisis EDS (2) corresponde a la fase del



circón), otra fase en forma de agujas o barras de color gris oscuro (el análisis EDS (3) indica la matriz de mullita) y una cuarta fase de color gris claro (el análisis EDS (4) indica que corresponde a la fase de celsiana de estroncio). Solo en las micrografías FB:1 y FB:2 se observa la presencia de la fase de alúmina, estas dos fases (alúmina y circón) no se presentan en la micrografía FB:3.

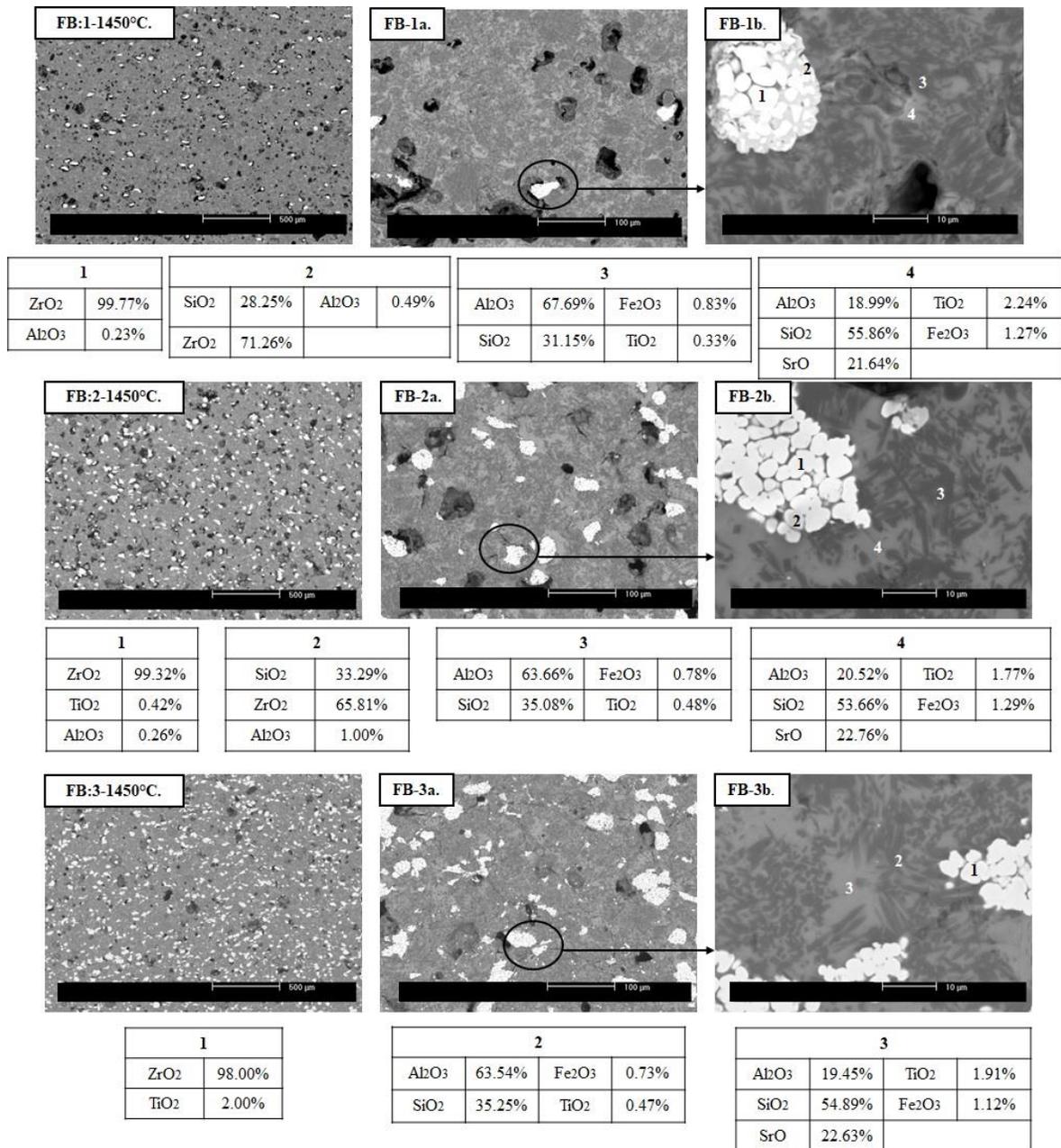


Figura 9. Micrografías de MEB y análisis EDS de los compósitos FB, sinterizados a 1450 °C, todos con el 20 % de celsiana: FB:1 con un 5 % ZrO₂, FB:2 con un 15 % ZrO₂ y FB:3 con un 25 % ZrO₂.

La figura 10 (FC:1, 2 y 3) muestra que existen cuatro fases principales: se pueden observar partículas aglomeradas de color blanco que corresponden a la circona (el análisis EDS (1) muestra su composición), una fase de color gris alrededor de la circona (el análisis EDS (2) indica a la fase del circón), otra fase en forma de agujas o barras de color gris oscuro (el



análisis EDS (3) para las micrografías FC:1 y EDS (2) para las micrografías FC:2 y FC:3 indica que corresponden a la matriz de mullita) y una cuarta fase de color gris claro (el análisis EDS (4) para las micrografías FC:1 y EDS (3) para las micrografías FC:2 y FC:3 indica la fase de celsiana de estroncio). La fase de alúmina solo se presenta en la micrografía FC:1.

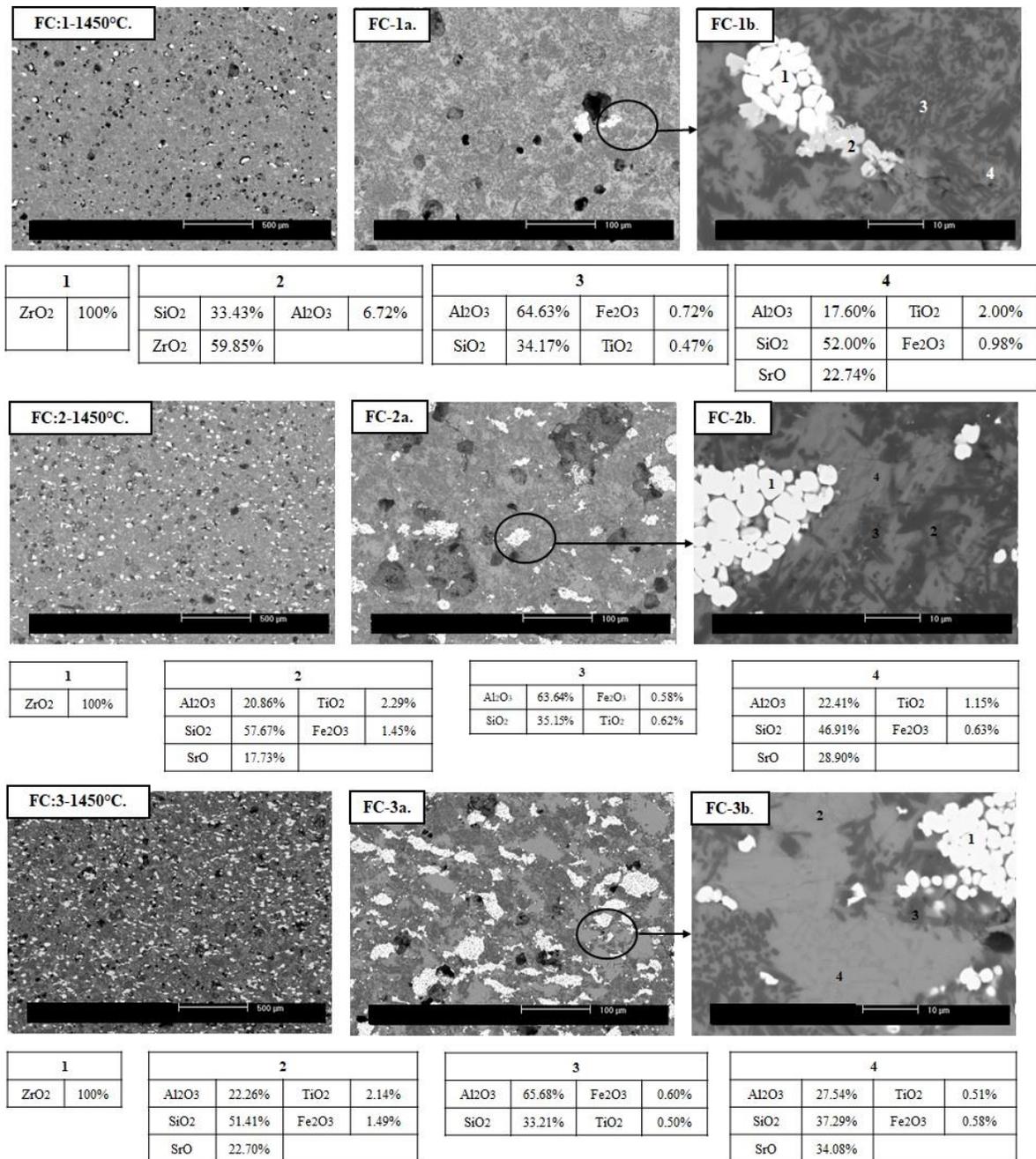


Figura 10. Micrografías de MEB y análisis de EDS de los compósitos FC, sinterizados a 1450 °C, todos con el 25 % de celsiana: FC:1 con un 5 % ZrO₂, FC:2 con un 15 % ZrO₂ y FC:3 con un 25 % ZrO₂.



3.2.2 Propiedades físicas de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C

3.2.2.1 Densificación de los compósitos obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C

Los resultados de densidad y porosidad aparente de los compósitos se presentan en la tabla 5. Al comparar los valores de la densidad obtenidos por los métodos de Arquímedes y el de la norma ASTM C20-00, se observa una diferencia significativa. Cabe mencionar que la norma ASTM C20-00 está diseñada para refractarios, donde se utilizan piezas con volumen grande y esto puede generar errores.

Tabla 5. Densidad y porosidad aparente de los compósitos obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C por 10 horas.

Formulación	% en peso de SAS	% en peso de ZrO_2	Método de Arquímedes (g/cm^3)	Norma ASTM C20-00 Densidad (g/cm^3)	Norma ASTM C20-00 Porosidad Aparente (%)
FA-1	15	5	2.6928	2.3499	21.1506
FA-2		15	2.8999	2.3763	25.4257
FA-3		25	3.1297	2.4173	35.5294
FB-1	20	5	2.709	2.5878	9.9705
FB-2		15	2.8738	2.8527	5.3874
FB-3		25	3.0813	3.0519	4.9297
FC-1	25	5	2.6854	3.0932	2.3239
FC-2		15	2.9072	2.8826	5.3479
FC-3		25	3.0927	2.5905	10.3676

3.2.3 Propiedades mecánicas de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C

3.2.3.1 Microdureza Vickers

En la figura 11 se muestran los valores obtenidos de microdureza Vickers de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C . Se observa que para el compósito de formulación FA (15 % de celsiana) al aumentar el contenido de 5 - 15%



de circona, se presenta un aumento en la microdureza, sin embargo, al aumentar el contenido de circona a 25 %, hay un descenso en la microdureza, reportando valores de 5.75 GPa. Para el compósito de formulación FB (20 % de celsiana) al aumentar el contenido de 5 a 15% de circona, se presenta un aumento en la microdureza, sin embargo, al aumentar el contenido de circona (25 %), hay un menor descenso en la microdureza, reportando valores de 5.96 GPa. Para el compósito de formulación FC (25 % de celsiana) con 5 % de circona, se presenta un aumento en la microdureza, sin embargo, al aumentar el contenido de 15 – 25 % de circona se tiene un descenso en la microdureza. Además, se observa que para las tres formulaciones (FA, FB y FC) con contenidos de 25 % de circona, se tienen valores de microdureza muy cercanos. Es decir, al aumentar el contenido de celsiana como la formulación FC (25 % celsiana) y con 25 % de circona, se reportan valores de microdureza de 6.13GPa, este comportamiento puede ser atribuido al aumento de la fase celsiana, además depende de la distribución de fases de la muestra.

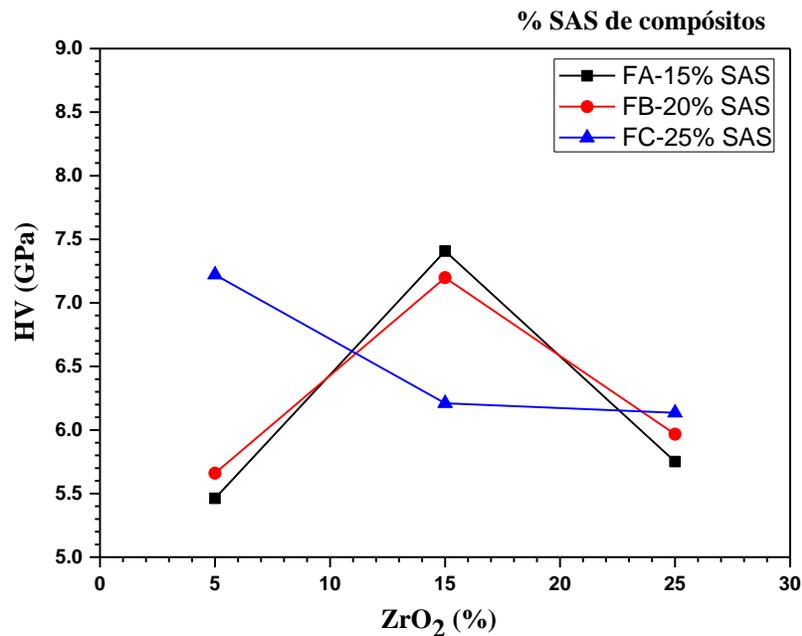


Figura 11. Microdureza Vickers en función del porcentaje de circona utilizado en los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C.



3.2.3.2 Resistencia a la flexión (RF) y módulo de elasticidad (E)

La figura 12 muestra los valores de la resistencia a la flexión (RF) en tres puntos y el módulo de elasticidad (E) de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C. Se puede observar (figura 12a) que para los compósitos de las formulaciones FA (15 % de celsiana) y FB (20 % de celsiana), al aumentar el contenido de circona de un 5 – 25 % e.p. hay un descenso en la resistencia obteniéndose valores por debajo de los 66 MPa, mientras que para el compósito de formulación FC (25 % de celsiana), que tiene un menor contenido de mullita, hay un aumento en la resistencia conforme se aumenta el contenido de circona (5 – 25 %), obteniéndose valores por encima de los 84MPa. En la figura 12b se puede observar que para los compósitos de formulaciones FA (15 % de celsiana) y FB (20 % de celsiana) conforme se aumenta el contenido de circona (5 – 25 %), se tiene un descenso en el módulo elástico, mientras que para el compósito de formulación FC (25 % de celsiana), que tiene un menor contenido de mullita, se tienen valores de 25 GPa. Se ha reportado en la literatura que las partículas de circona son conocidas por ofrecer propiedades mecánicas como alta dureza y alta resistencia mecánica en compósitos cerámicos ^[9,20]. Los valores obtenidos son más bajos a los que se reportan en la literatura, una explicación a esto es debido a que la fase circona que se presenta en estos compósitos no está estabilizada completamente en su fase tetragonal, sino que es circona monoclinica.

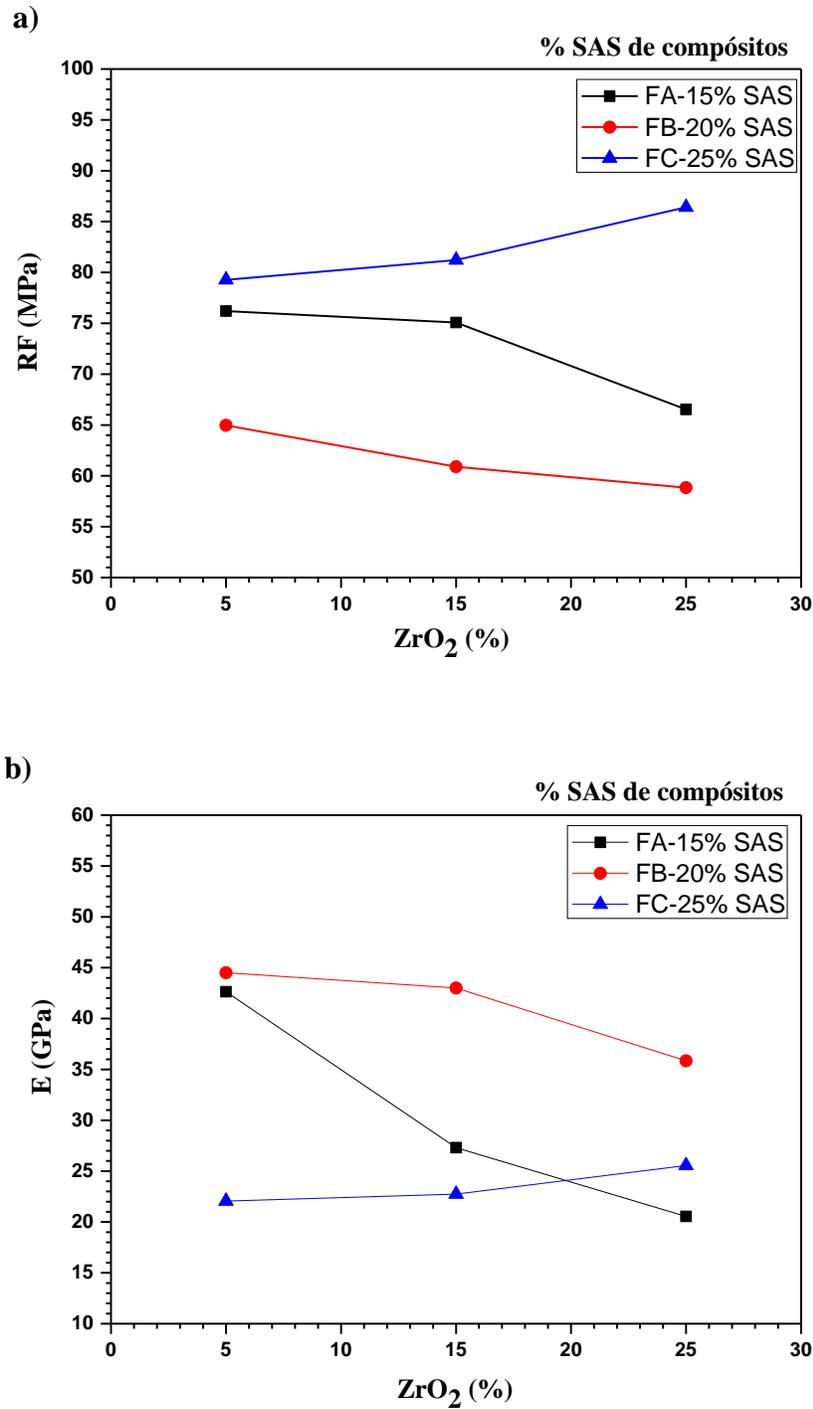


Figura 12. Resistencia a la flexión (a) y módulo de elasticidad (b) en función del porcentaje de circona utilizado en los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C.



3.2.3.3 Tenacidad a la fractura y trabajo de fractura

La figura 13 muestra los valores de tenacidad a la fractura y trabajo de fractura de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a $1450\text{ }^\circ\text{C}$. En la figura 13a se puede observar que para los compósitos de formulación FA (15% de celsiana) y con contenidos de 5 – 15 % de circona, se tiene un descenso en la tenacidad a la fractura. Al aumentar el contenido de circona a 25 %, hay un incremento en la tenacidad, obteniéndose un valor de $1.07\text{ MPa m}^{1/2}$. Para el compósito de formulación FB (20 % de celsiana), se tiene un incremento en la tenacidad a la fractura comparado con el FA, sin embargo, para esta misma formulación FB (20 % de celsiana) con contenidos de 5 – 15 % de circona, se presenta el mismo comportamiento; se tiene un descenso en la tenacidad a la fractura, pero al aumentar el contenido de circona a un 25 %, hay un incremento en la tenacidad, obteniendo un valor de $1.12\text{ MPa m}^{1/2}$. Para el compósito de formulación FC (25% de celsiana) y con contenidos de 5 – 15 % de circona, hay un incremento en la tenacidad a la fractura hasta $1.31\text{ MPa m}^{1/2}$, mientras que al aumentar el contenido de circona a un 25 %, hay un descenso en la tenacidad. Además, se observa que para los compósitos de las tres formulaciones (FA, FB y FC) con contenidos de 25 % de circona, se tienen valores de tenacidad a la fractura muy cercanos. Es decir, al aumentar el contenido de celsiana, como el compósito de formulación FC (25 % celsiana) y con 25% de circona, se obtiene un valor de tenacidad a la fractura de $1.25\text{ MPa m}^{1/2}$. En la figura 13b, se observa que, para los compósitos de las tres formulaciones, FA (15 % de celsiana), FB (20 % de celsiana) y FC (25 % de celsiana), al aumentar el contenido de circona de 5 – 25 % e.p., se presenta un incremento en los valores de trabajo de fractura ($17 - 28\text{ J/m}^2$). Sin embargo, los valores obtenidos son bajos debido a la presión de conformado que se utilizó ya que, en la literatura, el trabajo de fractura que se reporta para algunos compósitos mullita-circona muestra valores de 34 a 67 J/m^2 , donde se utilizó una presión de conformado de 60 MPa y una temperatura de sinterización a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ [52].

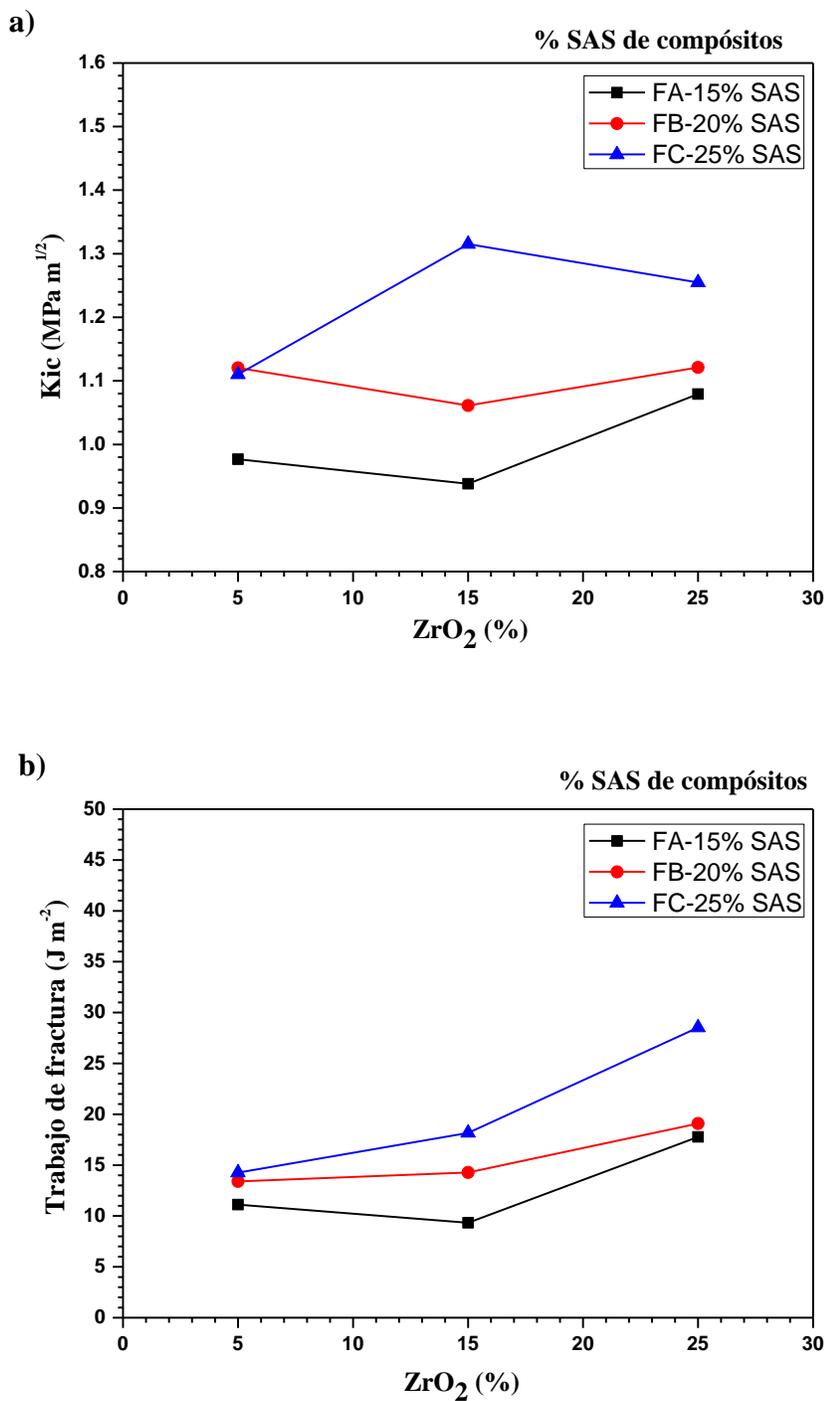


Figura 13. Tenacidad a la fractura (a) y trabajo de fractura (b) en función del porcentaje de circonita utilizado en los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C.



3.2.3.4 Resistencia al choque térmico

La figura 14 muestra los valores de la resistencia al choque térmico para el compuesto de formulación FA (15 % de celsiana) en función de los $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ estudiados. Los compósitos de la formulación FA con contenidos de 5 – 25 % de circona presentaron valores de módulo de ruptura de entre 65 a 75 MPa antes de la realización del ensayo de choque térmico. Comparando estos valores con los que se obtuvieron al realizar los ensayos de choque térmico, se observó que existe una diferencia de valores de 10 a 20 MPa dependiendo del ΔT entre las diferentes formulaciones.

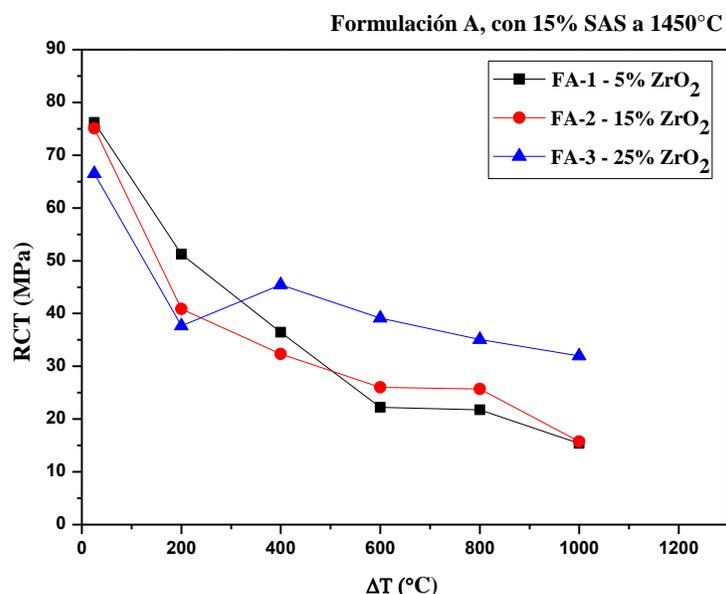


Figura 14. Resistencia al choque térmico del compuesto FA (15 % de circona) en función del $\Delta T(^{\circ}\text{C})$.

En general, como es de esperarse, la resistencia al choque térmico disminuye al incrementarse el gradiente térmico. Para un ΔT de 200 °C se pierde aproximadamente un 30 % de la resistencia inicial. Sin embargo, para los compósitos de formulaciones FA-1 con 5 % de circona y FA-2 con 15 % de circona se observa un comportamiento similar; hay una disminución en la resistencia al choque térmico presentando valores entre 76 – 15 MPa. Para el compuesto de formulación FA-3 con 25 % de circona y con un contenido menor de mullita, se observa una menor disminución en resistencia mecánica, por lo tanto, al aumentar el



contenido de circona se mejora la resistencia al choque térmico y se obtienen valores entre 66 – 31 MPa. Es conocido que la resistencia al choque térmico depende de varios factores, entre ellos el coeficiente de expansión térmica.

La figura 15 muestra los valores de la resistencia al choque térmico para el compuesto de formulación FB (20 % de celsiana) en función de los $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ estudiados. Los compósitos de la formulación FB con contenidos de 5 – 25 % de circona presentaron valores de módulo de ruptura de entre 65 a 78 MPa antes de la realización del ensayo de choque térmico.

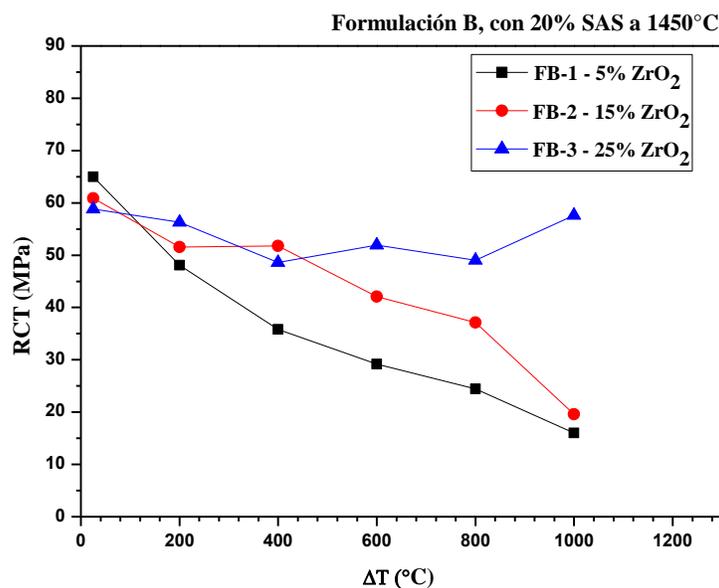


Figura 15. Resistencia al choque térmico del compuesto FB (20 % de circona) en función del $\Delta T(^{\circ}\text{C})$.

Como es de esperarse, la resistencia al choque térmico disminuye al incrementarse el gradiente térmico. En general, en los sistemas FB-1 con 5 % de circona y FB-2 con 15 % de circona se pierde aproximadamente un 70 % de la resistencia inicial. Sin embargo, se observa un comportamiento similar; hay una disminución en la resistencia al choque térmico presentando valores entre 65 – 19 MPa. Para el compuesto de formulación FB-3 con 25 % de circona y con un contenido menor de mullita, se observa una menor disminución en resistencia mecánica, por lo tanto, al aumentar el contenido de circona mejora la resistencia al choque térmico y se obtienen valores entre 58 – 49 MPa al incrementar el ΔT . Es conocido que la resistencia al choque térmico depende de varios factores, entre ellos el coeficiente de expansión térmica.



La figura 16 muestra los valores de la resistencia al choque térmico para el compuesto de formulación FC (25 % de celsiana) en función de los $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ estudiados. Los compósitos de la formulación FC con contenidos de 5 – 25 % de circona presentaron valores de módulo de ruptura de entre 79 a 86 MPa antes de la realización del ensayo de choque térmico.

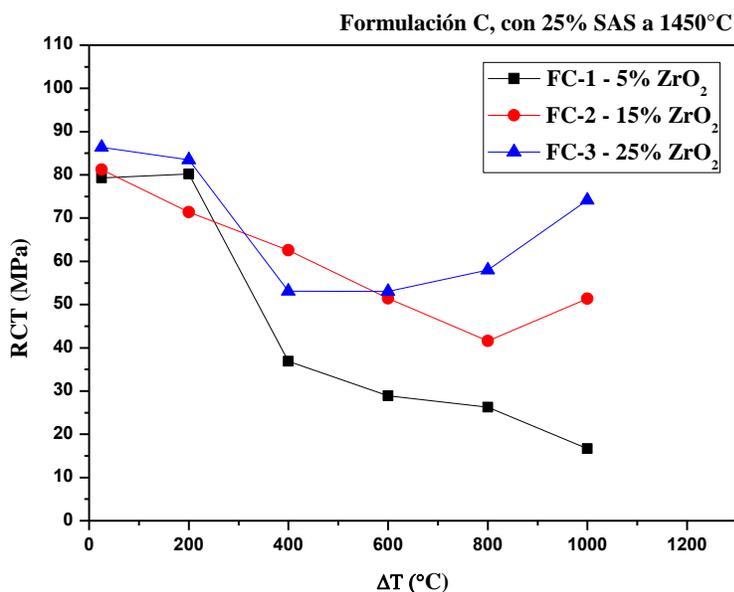


Figura 16. Resistencia al choque térmico del compuesto FC (25 % de circona) en función del $\Delta T(^{\circ}\text{C})$.

En general, como es de esperarse, la resistencia al choque térmico disminuye al incrementarse el gradiente térmico. Sin embargo, para los compósitos de formulaciones FC-1 con 5 % de circona, se presenta una disminución en la resistencia al choque térmico presentando valores entre 80 – 16 MPa, ya que para los 400 °C se pierde aproximadamente un 50% de sus resistencia inicial, para la formulación FC-2 con 15 % de circona, hay una disminución en la resistencia al choque térmico al incrementar el ΔT hasta los 800 °C, mientras que al incrementar la temperatura a 1000 °C, se observa un incremento en la resistencia al choque térmico y en general para esta formulación se obtienen valores entre 71 – 41 MPa. Para el compuesto de formulación FC-3 con 25 % de circona y con un contenido menor de mullita, se observa una menor disminución en resistencia mecánica, por lo tanto, al aumentar el contenido de circona mejora la resistencia al choque térmico y se obtienen valores entre 83 – 74 MPa.



En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos de la prueba de resistencia al choque térmico para las tres formulaciones (FA, FB y FC) descritas en la tabla 3 y que fueron realizadas por la ruta 1 y sinterizadas a 1450 °C.

Tabla 6. Resistencia al choque térmico de los compósitos FA, FB y FC obtenidos por la ruta 1 y sinterizados a 1450 °C.

Resistencia al choque térmico (MPa)						
Formulación	ΔT (°C)					
	0	200	400	600	800	1000
FA-1	76.206	51.248	36.469	22.211	21.726	15.399
FA-2	75.074	40.871	32.349	26.034	25.695	15.723
FA-3	66.533	37.653	45.452	39.139	35.065	31.945
FB-1	64.961	48.104	35.828	29.169	24.460	16.024
FB-2	60.897	51.534	51.750	42.074	37.110	19.596
FB-3	58.838	56.273	48.612	51.899	49.020	57.611
FC-1	79.276	80.180	36.878	28.911	26.267	16.655
FC-2	81.223	71.387	62.549	51.457	41.590	51.389
FC-3	86.410	83.456	53.097	53.030	58.013	74.180

Como se observa en la tabla 6 los resultados de la resistencia al choque térmico, la formulación FC (con el 25 % e.p. de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fue la que obtuvo mejores resultados de resistencia, al incrementar el contenido ZrO_2 de un 5 – 25 % e.p. Se han reportado valores de resistencia y haciendo choque térmico para compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - ZrO_2 - Al_2O_3 , donde se presentan valores de resistencia de hasta 75.50 MPa para compósitos sinterizados a 1300 °C, mientras que para compósitos sinterizados a 1400 °C se reportan valores de hasta 232 MPa [53].

3.2.3.5 Coeficiente de expansión térmica de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 sinterizados a 1450 °C por 10 horas.

En la figura 17 se muestran los valores de coeficiente de expansión térmica para el compósito de formulación FA (15 % de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y con contenidos de 5 – 25 % e.p. de ZrO_2 en un rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta 1100 °C. Se observa que los compósitos FA-1 con 5 % e.p. de ZrO_2 y FA-2 con 15 % e.p. de ZrO_2 presentan un



comportamiento similar reportando un coeficiente de expansión térmica inicial de $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Para el compuesto de formulación FA-3 con un contenido del 25 % e.p. de ZrO_2 , se observa que el coeficiente presenta un cambio brusco de expansión térmica a la temperatura de 853°C , obteniéndose un coeficiente de expansión térmica de $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

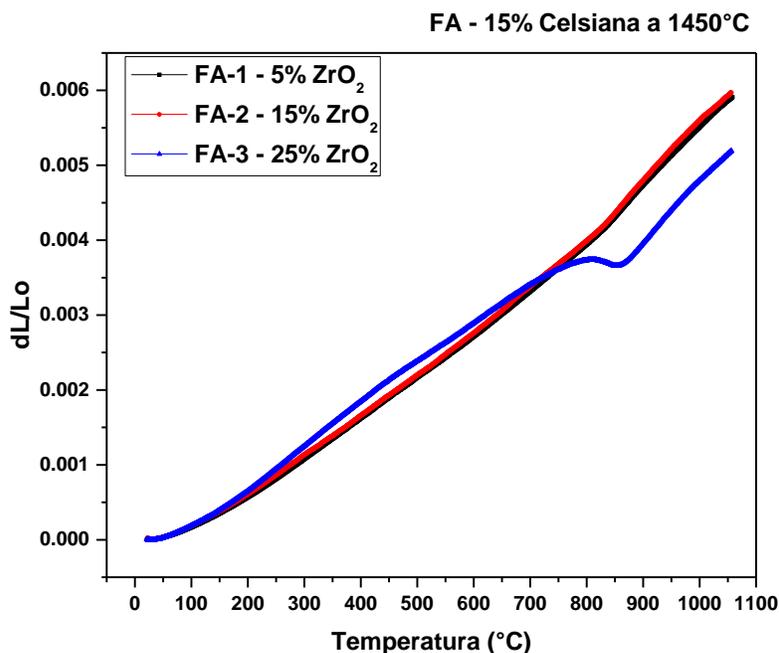


Figura 17. Coeficiente de expansión térmica del compuesto FA (15 % $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) en función de la temperatura.

En la figura 18 se muestran los valores de coeficiente de expansión térmica para el compuesto de formulación FB (20 % de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y con contenidos de 5 – 25 % e.p. de ZrO_2 en un rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta 1100°C . Se observa que los compósitos FB-1 con 5% e.p. de ZrO_2 y FB-2 con 15% e.p. de ZrO_2 presentan un comportamiento similar, reportando un coeficiente de expansión térmica inicial de $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. El compuesto de la formulación FB-3 con un contenido del 25 % e.p. de ZrO_2 presenta un coeficiente de expansión térmica inicial de $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ y se observa un cambio notable en el coeficiente en la temperatura de 855°C , presentando un coeficiente de expansión térmica de $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

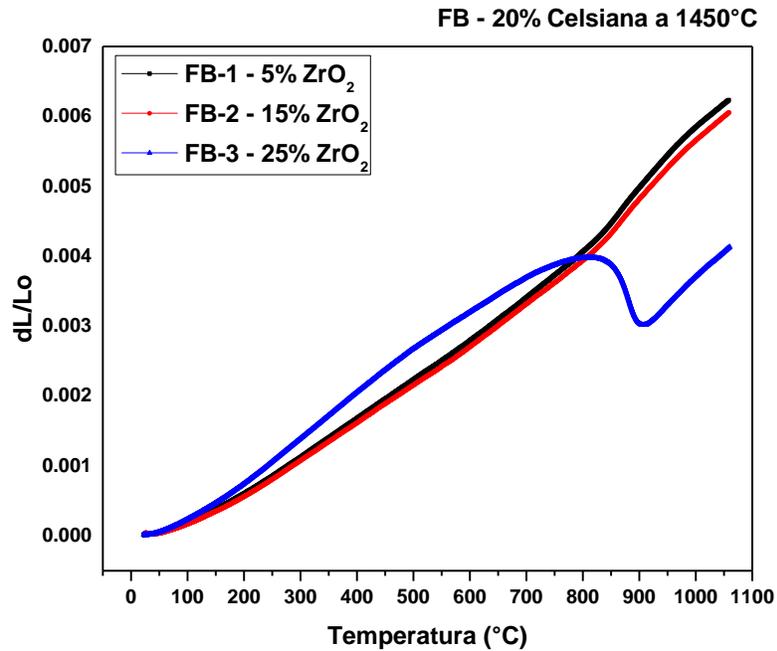


Figura 18. Coeficiente de expansión térmica del compuesto FB (20 % de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) en función de la temperatura.

En la figura 19 se muestran los valores de coeficiente de expansión térmica para el compuesto de formulación FC (25 % de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y con contenidos de 5 – 25% e.p. de ZrO_2 con un rango de temperatura hasta 1100 °C. Se observa que el compuesto FC-1 con 5 % e.p. de ZrO_2 presenta un coeficiente de expansión térmica inicial de $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. El compuesto FC-2 con 15 % e.p. de ZrO_2 presenta un coeficiente de expansión térmica inicial de $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ y se observa un cambio en el valor del coeficiente en la temperatura de 970 °C, presentando un coeficiente de expansión térmica de $6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. Para la formulación FC-3, con contenido de 25 % e.p. de ZrO_2 , se presenta un coeficiente de expansión térmica inicial de $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ y se observa un cambio en el coeficiente en la temperatura de 886 °C, presentando un coeficiente de expansión térmica de $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

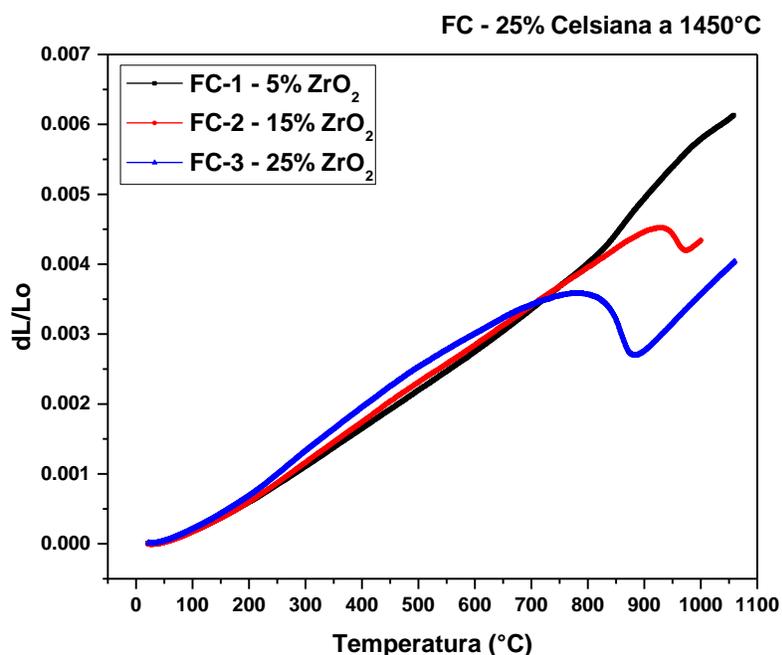


Figura 19. Coeficiente de expansión térmica del compósito FC (25 % de SrAl₂Si₂O₈) en función de la temperatura.

Como se reporta en la literatura, los coeficientes de expansión térmica de las fases constituyentes son: $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (Al₆Si₂O₁₃), $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (m-SrAl₂Si₂O₈), $6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (m-ZrO₂) y $10.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (t-ZrO₂) y la transformación tetragonal a monoclinica de la circona se acompaña de un aumento en volumen ($\sim 4-5\%$) [28, 39]. Se ha reportado en la literatura que en vitrocerámicos las celsianas monolíticas aumenta con la cantidad de SrAl₂O₄ aumentada. Además, se ha reportado que la celsiana monolítica con un contenido de 0.2 mol de SrAl₂O₄ se presenta un coeficiente de expansión térmica más bajo de $4.92 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en un rango entre 20 – 1200 °C. [54].

3.2.3.6 Análisis de fractura

En la figura 20 se muestran las micrografías de las superficies de fractura de los compósitos que fueron ensayados por flexión en tres puntos para determinar la tenacidad a la fractura (K_{IC}).



En las micrografías de los compósitos obtenidas a bajas magnificaciones, se puede observar la porosidad existente en las probetas, especialmente en las FB (20 % de celsiana) y FC (25 % de celsiana).

El tipo de fractura obtenido usando flexión en tres puntos con entalle fue transgranular en algunas fases, lo cual indica que el mecanismo de fractura ocurre con el corte de las partículas más débiles ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ y $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

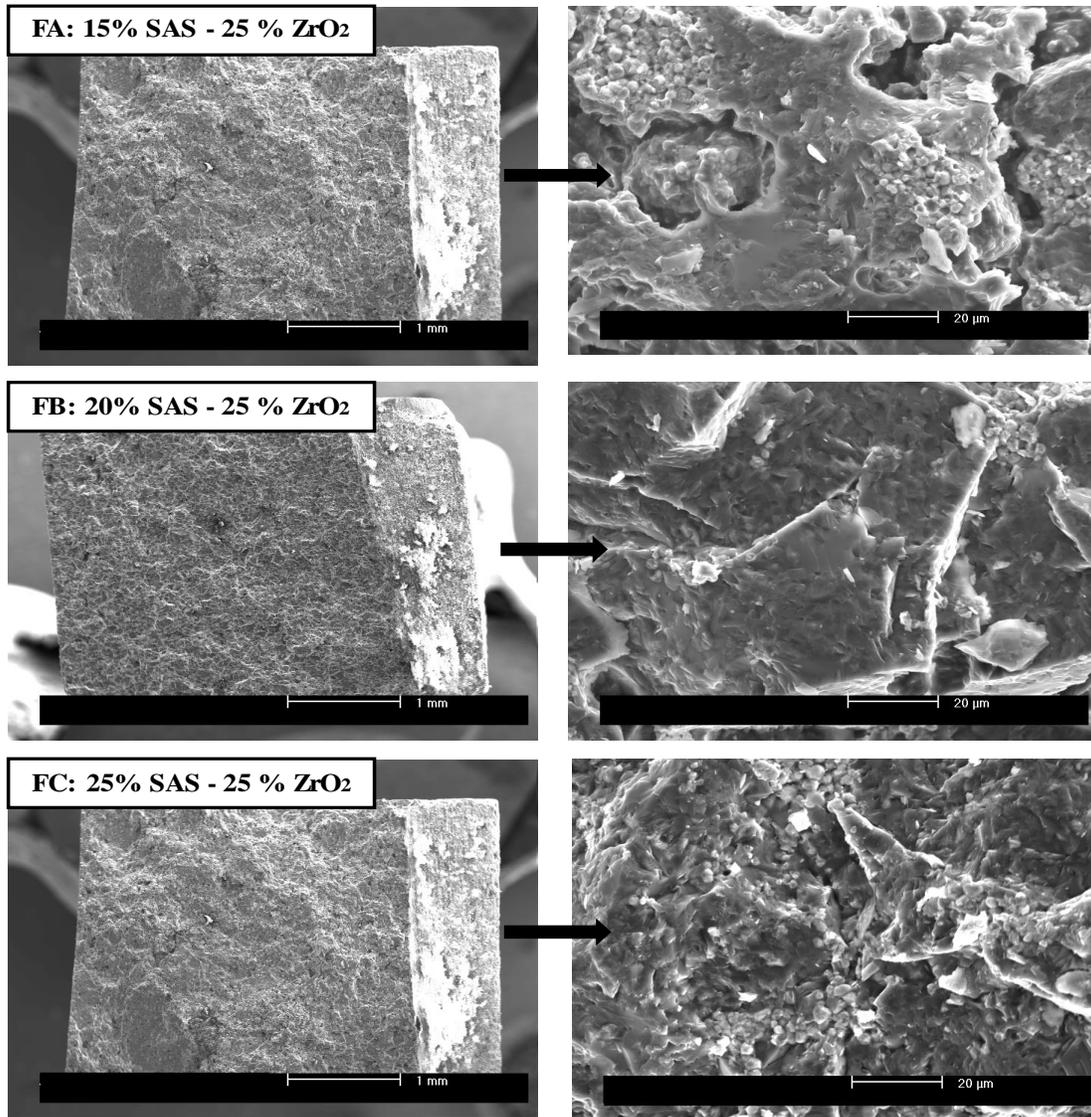


Figura 20. Micrografías, a dos diferentes aumentos, de las superficies de fractura de los compósitos FA (15 % celsiana), FB (20 % celsiana) y FC (25 % celsiana), todos con un 25 % de circona.



3.2.4 Compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C , después de la prueba de choque térmico.

A continuación, se presentan los resultados de caracterización por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), de la formulación FC (25 % de celsiana) de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C , después de la prueba de choque térmico. Solo se seleccionaron estas muestras ya que fueron las que presentaron, en general, los mejores resultados.

3.2.4.1 Difracción de rayos X (DRX) de los compósitos FC obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450°C , después de la prueba de choque térmico.

En la figura 21 se presentan los patrones de difracción de rayos X que corresponden a la formulación FC (25 % de celsiana) con un 5 % e.p. de circona después del choque térmico a diferentes ΔT (200, 600 y 1000°C). Se observa la presencia de picos de mullita (M), circona monoclinica (Zm), celsiana de estroncio monoclinica (C) y circón (Zr), esta última fase se presenta dependiendo del ΔT , además de que se observa la disminución de la intensidad de los picos de mullita al aumentar el ΔT .

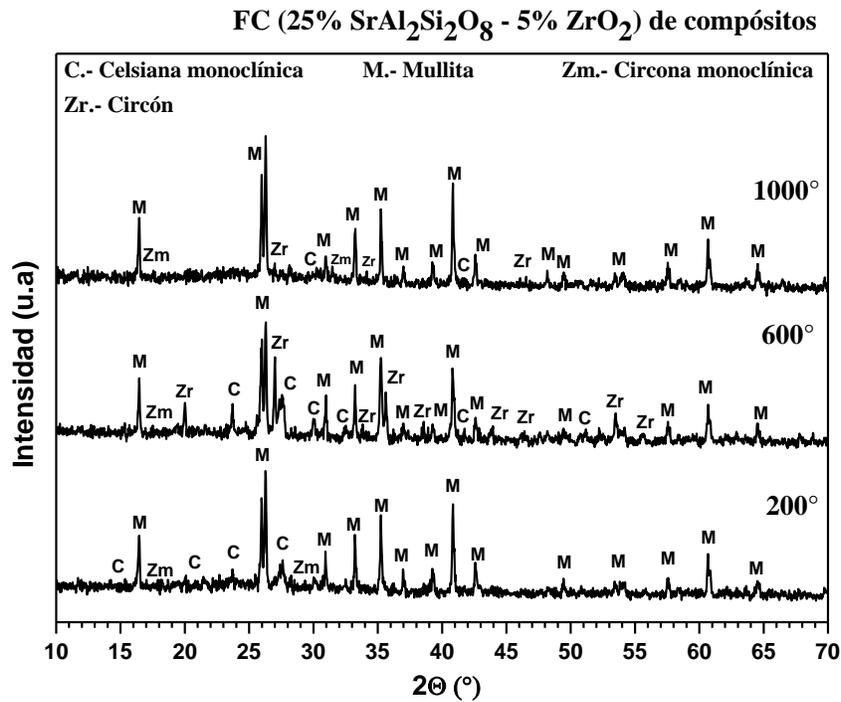


Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos FC con el 25 % de celsiana y con un 5 % e.p. de circona después de choque térmico.

En la figura 22 se presentan los patrones de difracción de rayos X que corresponden a la formulación FC (25 % de celsiana) con un 15 % e.p. de circona posterior al choque térmico (ΔT de 200, 600 y 1000 °C). Se observa la presencia de picos de mullita (M), circona monoclinica (Zm) y celsiana de estroncio monoclinica (C), se observa la disminución de la intensidad de los picos de mullita y un aumento de la intensidad de los picos de celsiana y circona al aumentar el ΔT .

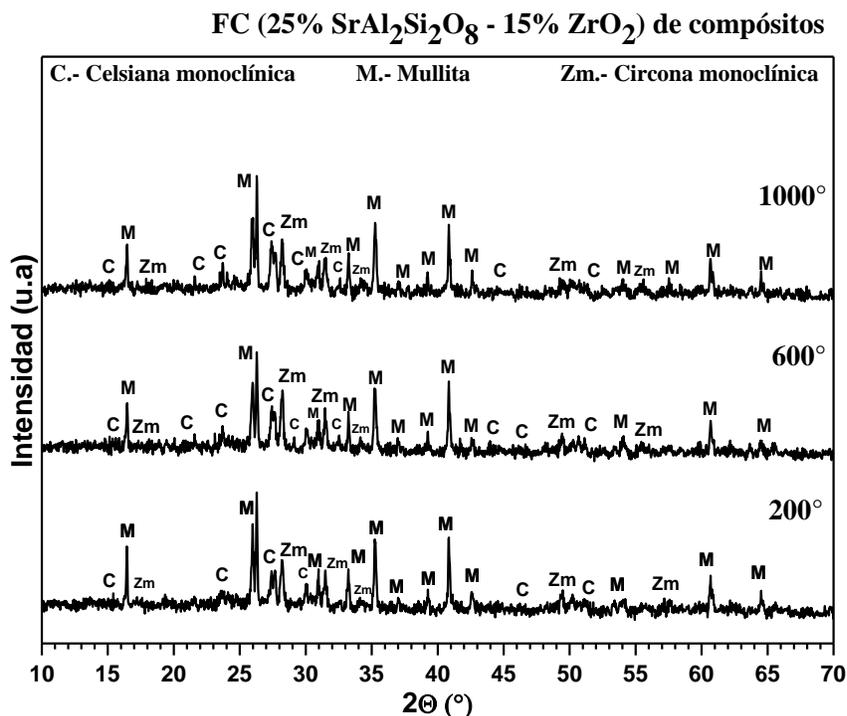


Figura 22. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos FC con el 25 % de celsiana y con un 15 % e.p. de circona después de choque térmico.

En la figura 23 se presentan los patrones de difracción de rayos X que corresponden a la formulación FC (25% de celsiana) con un 25 % e.p. de circona posterior a choque térmico (ΔT de 200, 600 y 1000 °C). Se observa la presencia de picos de mullita (M), circona monoclinica (Zm) y celsiana de estroncio monoclinica (C), se observa la disminución de la intensidad de los picos de mullita y un aumento de la intensidad de los picos de celsiana y circona al aumentar el ΔT .

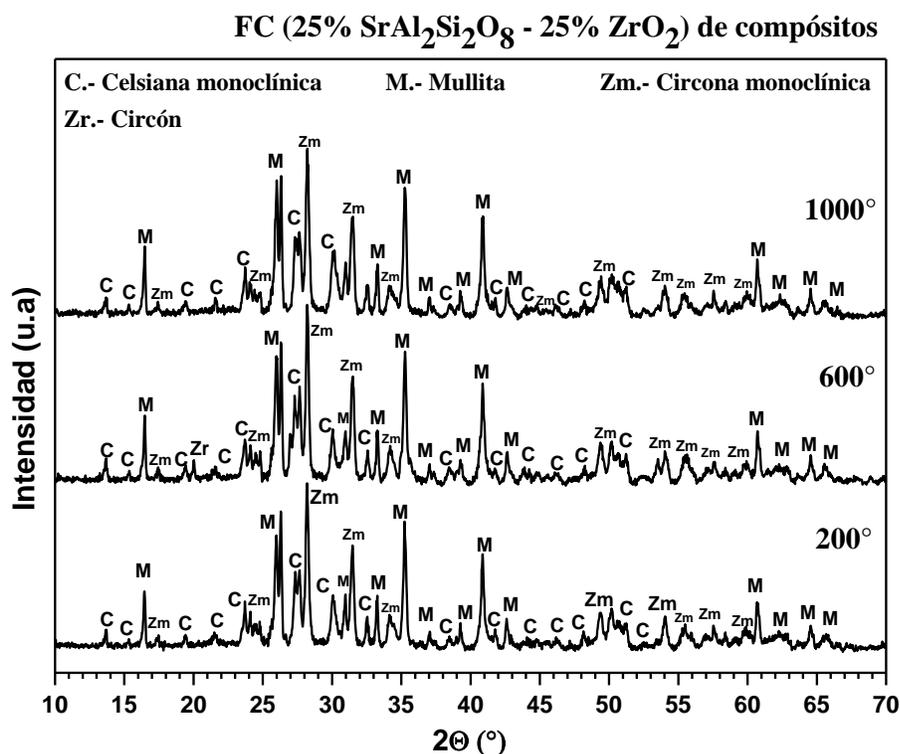


Figura 23. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos FC con el 25 % de celsiana y con un 25 % e.p. de circona después de choque térmico.

En la tabla 7 se muestra una semi-cuantificación de fases obtenida de los patrones de difracción de rayos X que corresponden a la formulación FC (25 % de celsiana) con sus tres diferentes contenidos de circona (5, 15 y 25 % e.p) posterior al choque térmico (ΔT de 200, 600 y 1000 °C), la semi-cuantificación se realizó con ayuda del software Xpovder12.



Tabla 7. Semi-cuantificación de fases después del choque térmico para la formulación FC (25 % de celsiana).

1450 °C - 10 h					
FC-1 (25 % SAS – 5 % ZrO₂)		FC-2 (25 % SAS – 15 % ZrO₂)		FC-3 (25 % SAS – 25 % ZrO₂)	
CT	200 °C	CT	200 °C	CT	200 °C
	%w		%w		%w
Mullita	65.2	Mullita	54.8	Mullita	46.4
SAS	5.9	SAS	7.8	SAS	12.9
Circon	1.5				
Circona	2	Circona	8.3	Circona	19.9
Amorfo	25.4	Amorfo	29.1	Amorfo	20.8
CT	600 °C	CT	600 °C	CT	600 °C
	%w		%w		%w
Mullita	56.6	Mullita	51.1	Mullita	38.7
SAS	8.7	SAS	6.9	SAS	15.8
Circon	7.8			Circon	3
Circona	0.7	Circona	10.6	Circona	21.6
Amorfo	26.2	Amorfo	31.4	Amorfo	20.9
CT	1000 °C	CT	1000 °C	CT	1000 °C
	%w		%w		%w
Mullita	71.6	Mullita	53.8	Mullita	42.2
SAS	1.5	SAS	7.7	SAS	14.4
Circon	2.1				
Circona	1.9	Circona	9.8	Circona	21.5
Amorfo	22.9	Amorfo	28.7	Amorfo	21.9

3.2.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y EDS de los compósitos FC, obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C, después de la prueba de choque térmico.

En la figura 24 se muestran las micrografías, a diferentes aumentos, de los compósitos FC:1 (con 25 % de celsiana) y con un contenido de circona del 5 % e.p, obtenidos por la ruta 1,



que fueron sinterizados a 1450 °C por 10 horas y después del choque térmico, a diferentes ΔT (200, 600 y 1000 °C).

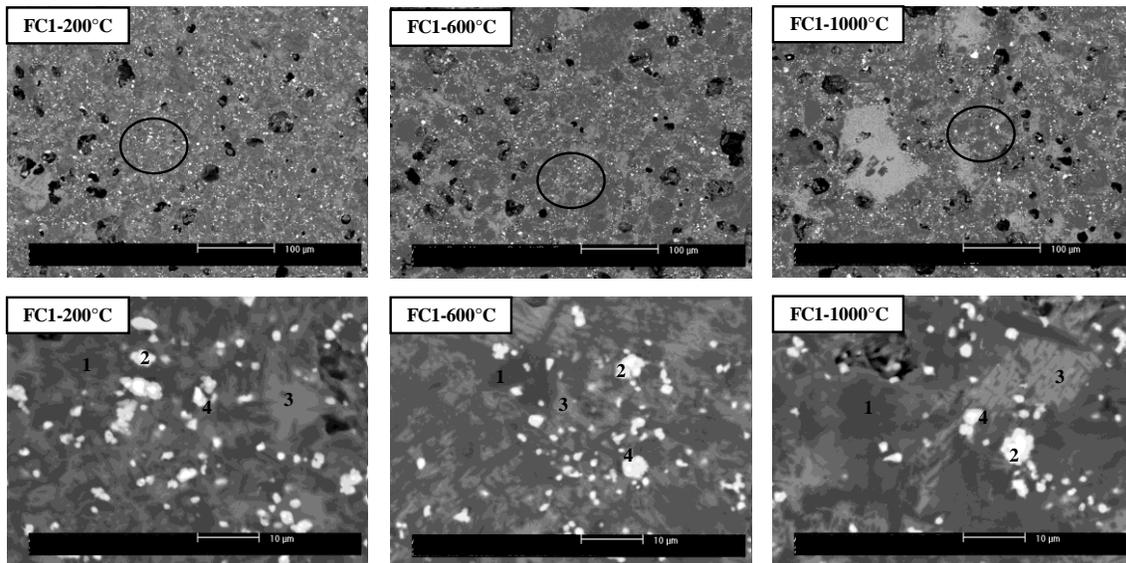


Figura 24. Micrografías de los compósitos FC:1 con el 25 % de celsiana y con 5 % de circonia sinterizados a 1450°C, después de choque térmico a 200, 600 y 1000 °C y sus fases presentes, 1) Mullita, 2) Circona, 3) Celsiana de estroncio y 4) Circón.

En la figura 25 se muestran las micrografías, a diferentes aumentos, de los compósitos FC:2 (con 25 % de celsiana) y con un contenido de circonia del 15 % e.p, obtenidos por la ruta 1, que fueron sinterizados a 1450 °C por 10 horas y después del choque térmico a diferentes ΔT (200, 600 y 1000 °C).

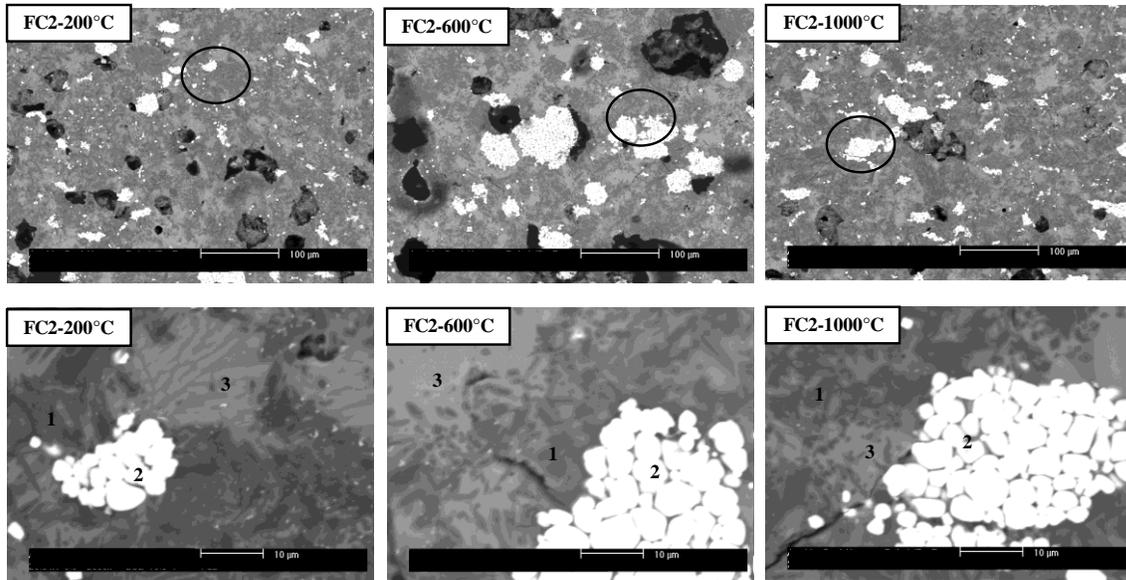


Figura 25. Micrografías de los compósitos FC:2 con el 25 % de celsiana y con 15 % de circonita sinterizados a 1450 °C, después de choque térmico a 200, 600 y 1000 °C y sus fases presentes, 1) Mullita, 2) Circona y 3) Celsiana de estroncio.

En la figura 26, se muestran las micrografías a diferentes aumentos de los compósitos FC:3 (con un 25 % de celsiana) y con un contenido de circonita del 25 % e.p, obtenidos por la ruta 1, que fueron sinterizadas a 1450 °C por 10 horas y después del choque térmico a diferentes temperaturas (200, 600 y 1000 °C).

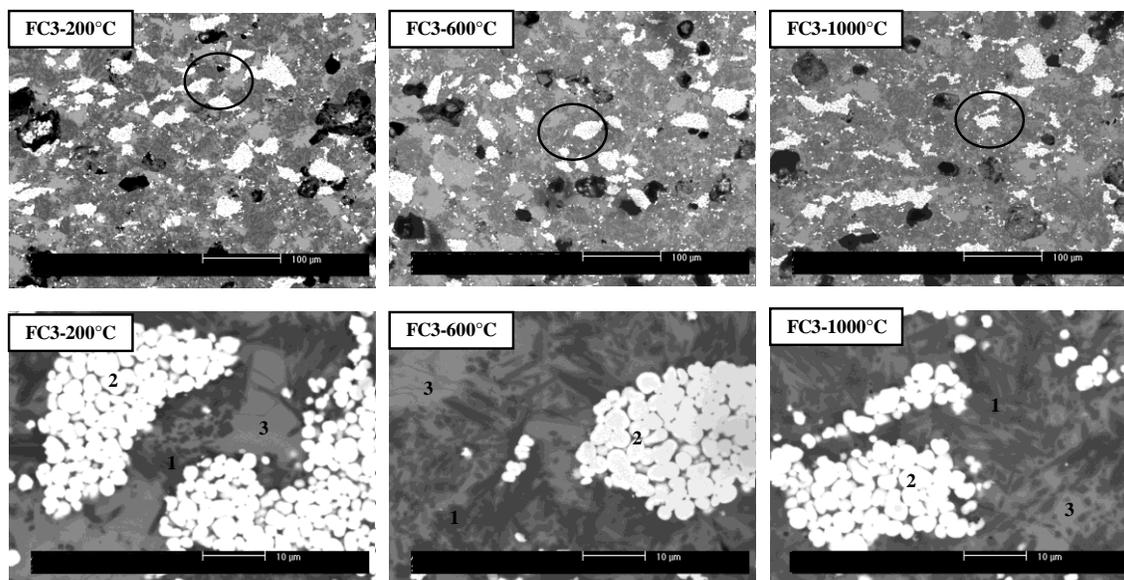


Figura 26. Micrografías de los compósitos FC:3 con el 25% de celsiana y con 25% de circona sinterizados a 1450 °C, después de choque térmico a 200, 600 y 1000 °C y sus fases presentes, 1) Mullita, 2) Circona y 3) Celsiana de estroncio.

Una diferencia entre las micrografías de los compósitos FC:3 con el 25 % de celsiana y con un 5, 15 y 25 % de circona del antes y después del choque térmico, es que en las micrografías antes del choque térmico se presentan cuatro fases que son circona, circón, mullita y celsiana de estroncio; mientras que en las micrografías después del choque térmico se presentan las tres fases principales que son mullita, circona y celsiana de estroncio. Este compuesto cerámico de $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 se puede sugerir para su uso en aplicaciones refractarias y de alta temperatura donde se requiere una fuerte resistencia al choque térmico y altas propiedades mecánicas.

3.3 Ruta 2: Compósito $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2

3.3.1 Propiedades mecánicas de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1450 °C.

3.3.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

En la figura 27 se presentan los patrones de difracción de rayos X que corresponden a la formulación RFC (con un 25 % de celsiana) y con diferente contenido de circona, de los



compósitos obtenidos de la reacción en estado sólido de la mezcla de $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4$, que fueron sinterizados a 1450°C por 10 horas. Cabe mencionar que solo se reporta la caracterización y las propiedades mecánicas de la formulación RFC (con un 25 % de celsiana), para poder tener una comparación con respecto a la misma formulación con un 25 % de celsiana pero obtenida por la ruta 1.

Se observa que se presentan los picos correspondientes a las fases de circonón (Zr), alúmina sin reaccionar (A), mullita (M), circona monoclinica (Zm) y celsiana de estroncio en su fase monoclinica (C). Estas tres últimas fases se forman debido a la reacción en estado sólido que involucra una reacción química.

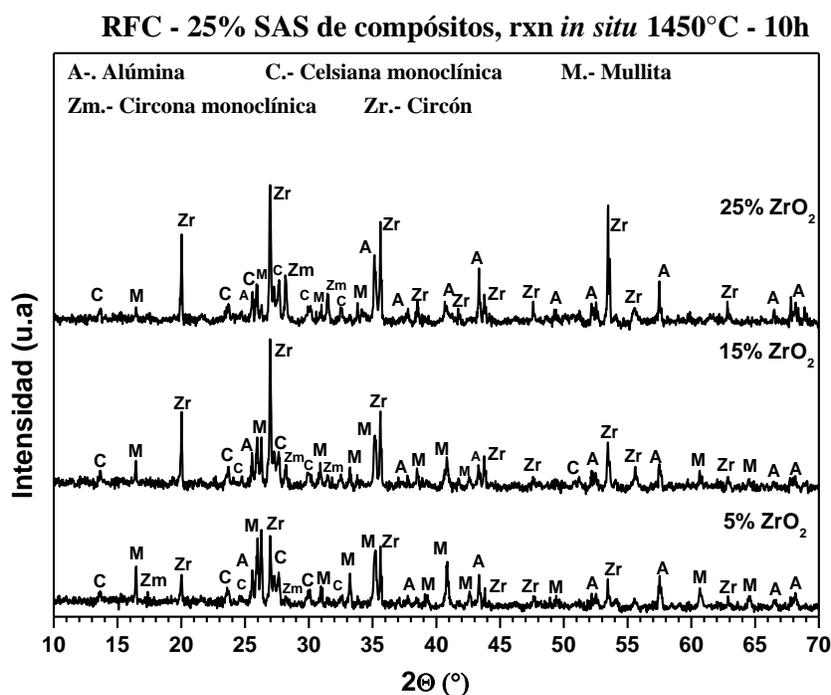


Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos RFC con el 25 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1450°C .

En la tabla 8 se presenta la semi-cuantificación de fases de los compósitos RFC con el 25 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1450°C . Cabe mencionar que los porcentajes de las fases obtenidas están lejos del objetivo. La semi-cuantificación se realizó con ayuda del software Xpowder12.



Tabla 8. Semi-cuantificación de fases de los compósitos RFC con el 25 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1450 °C.

Reacción <i>in situ</i> con caolín					
Semi-cuantificación DRX					
1450 °C – 10 horas					
RFC-1	25 % SAS – 5 % ZrO₂	RFC-2	25 % SAS – 15 % ZrO₂	RFC-3	25 % SAS – 25 % ZrO₂
	%w		%w		%w
Mullita	34.8	Mullita	29.7	Mullita	8.9
Alúmina	16.3	Alúmina	16.7	Alúmina	29.6
SAS	11.7	SAS	14.6	SAS	15.7
Circona	1.7	Circona	3.1	Circona	9.4
Circón	6.3	Circón	15.8	Circón	14.5
Amorfo	29.2	Amorfo	20.1	Amorfo	22

3.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y EDS de los compósitos obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1450 °C

En la figura 28 se muestran las micrografías, a diferentes aumentos, de los compósitos RFC con un 25 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona, obtenidos de la reacción en estado sólido de la mezcla de $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4$, que fueron sinterizados a 1450 °C por 10 horas. Se observa, a bajos aumentos, que hay una distribución homogénea de fases además de una porosidad abierta en toda la microestructura, mientras que, a altos aumentos, se observan aglomerados de partículas de circona.

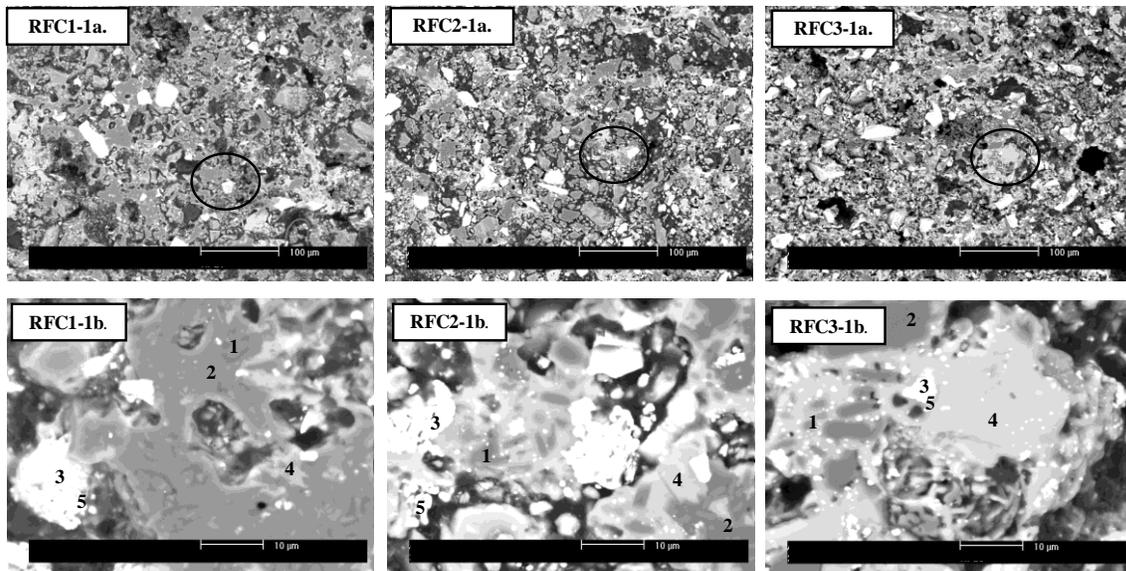


Figura 28. Micrografías de los compósitos RFC con el 25 % de celsiana y con los tres diferentes contenidos de circonia (5, 15 y 25 % e.p.), sinterizados a 1450 °C, y las fases presentes, 1) Alúmina, 2) Mullita, 3) Circona, 4) Celsiana de estroncio y 5) Circón.

3.3.1.3 Propiedades mecánicas de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1450 °C

De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, se observa que no se obtuvo la composición deseada de los compósitos. En la tabla 9 se muestran, de manera general, los valores obtenidos de las pruebas de resistencia a la flexión (RF) en tres puntos, el módulo de elasticidad (E), la tenacidad a la fractura (K_{Ic}) y el trabajo de fractura (γ_{wof}).



Tabla 9. Propiedades mecánicas de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1450 °C.

Formulación	R. Flexión (MPa)	Elasticidad (GPa)	K _{ic} (Mpa*m ^{1/2})	γ_{wof} (J/m ²)
RFA-1	23.8879	14.6101	0.2642	3.1908
RFA-2	15.7464	10.3654	0.2530	3.3643
RFA-3	15.0169	11.9444	0.1979	2.1893
RFB-1	25.1918	20.9082	0.3912	4.4499
RFB-2	21.9106	19.1236	0.2390	2.6323
RFB-3	18.7547	17.2450	0.1506	1.1193
RFC-1	20.7561	17.6221	0.3890	5.6202
RFC-2	15.5287	13.1050	0.2275	2.5764
RFC-3	9.5307	8.2426	0.1661	2.3929

3.3.2 Propiedades de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1500 °C.

3.3.2.1 Difracción de rayos X (DRX) de los compósitos obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1500 °C.

En las figuras 29, 30 y 31, se presentan los patrones de difracción de rayos X de los compósitos RFA (con un 15 % de celsiana), RFB (con un 20 % de celsiana) y RFC (con un 25 % de celsiana) con diferentes contenidos de circona, obtenidos de la reacción en estado sólido de la mezcla de $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4$, y que fueron sinterizados a 1500 °C por 10 horas. Se observa que, para las tres formulaciones, se tienen presentes los picos correspondientes a las fases alúmina sin reaccionar (A), mullita (M), circona monoclinica (Zm) y celsiana de estroncio en su fase monoclinica (C). Estas tres últimas fases se forman debido a la reacción en estado sólido que involucra una reacción química. También se tiene otra fase que es el circón (Zr), y ésta solo se presenta para las muestras con un 20 % y 25 % de celsiana.



RFA - 15% SAS de compósitos, rxn *in situ* 1500°C - 10h

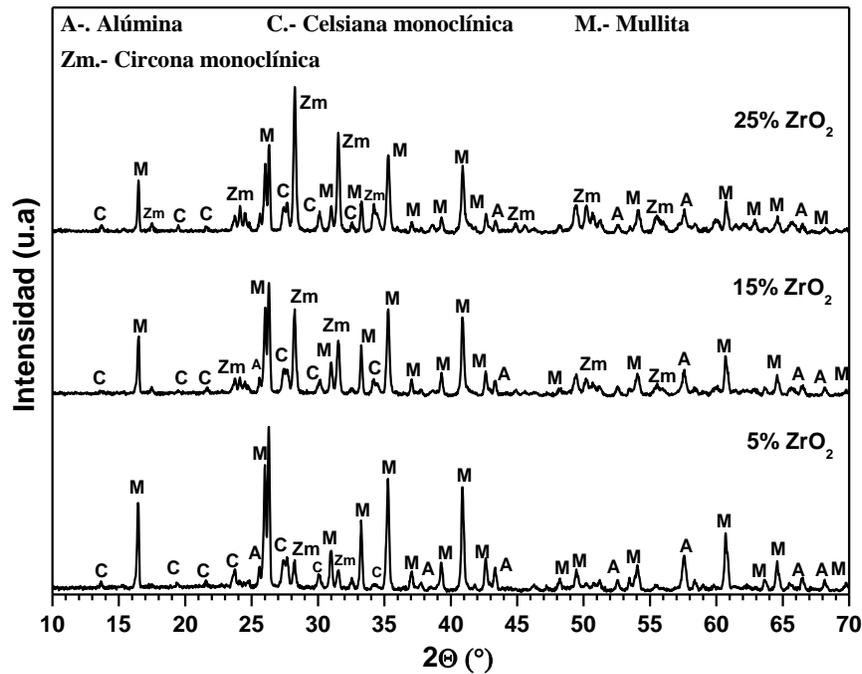


Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos RFA con el 15 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1500 °C.

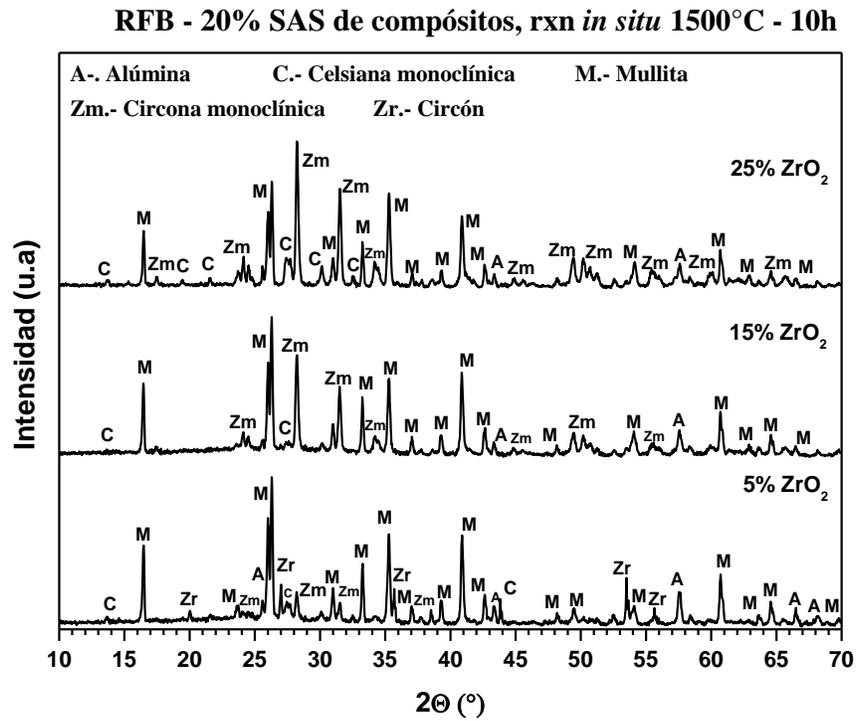


Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos RFB con el 20 % de celsiana y con diferentes contenidos de circonia sinterizados a 1500 °C.



RFC - 25% SAS de compósitos, rxn *in situ* 1500°C - 10h

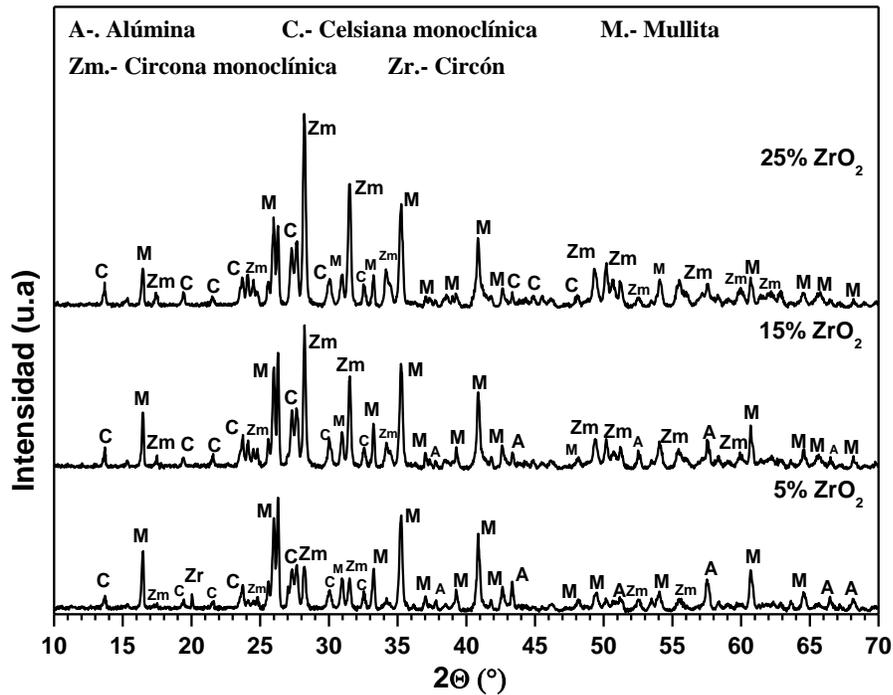


Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos RFC con el 25 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1500 °C.

En la tabla 10 se presenta la semi-cuantificación de fases de los compósitos RFA, RFB y RFC con los tres con diferentes contenidos de circona sinterizados a 1500 °C.



Tabla 10. Fases los compósitos RFA, RFB y RFC con los tres con diferentes contenidos de circona sinterizados por la ruta 2 a 1500°C por 10 horas.

Reacción <i>in situ</i> con caolín							
1500°C - 10hrs							
RFA#1	15 % SAS – 5 % ZrO₂		RFB#1	20 % SAS – 5 % ZrO₂		RFC#1	25 % SAS – 5 % ZrO₂
	% w			% w			% w
Mullita	66.6		Mullita	62.2		Mullita	47.2
Alúmina	12.3		Alúmina	11.3		Alúmina	15.9
SAS	4		SAS	3.7		SAS	11.1
Circona	3.8		Circona	5.2		Circona	6.8
Circón			Circón	2.3		Circón	1
Amorfo	13.3		Amorfo	15.3		Amorfo	18
RFA#2	15 % SAS – 15 % ZrO₂		RFB#2	20 % SAS – 15 % ZrO₂		RFC#2	25 % SAS – 15 % ZrO₂
	% w			% w			% w
Mullita	54.8		Mullita	59		Mullita	41.1
Alúmina	10.3		Alúmina	8		Alúmina	19.6
SAS	3		SAS	0.8		SAS	12.6
Circona	15.1		Circona	16.3		Circona	19.6
Amorfo	16.7		Amorfo	15.9		Amorfo	17.3
RFA#3	15 % SAS – 25 % ZrO₂		RFB#3	20 % SAS – 25 % ZrO₂		RFC#3	25 % SAS – 25 % ZrO₂
	% w			% w			% w
Mullita	46.2		Mullita	47.2		Mullita	36
Alúmina	8.3		Alúmina	8.1		SAS	18.3
SAS	3.2		SAS	3.5		Circona	31.8
Circona	28.3		Circona	26.8		Amorfo	14
Amorfo	13.9		Amorfo	14.4			



3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y EDS de los compósitos obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1500 °C

En la figura 32 se muestran las micrografías, a diferentes aumentos, de los compósitos RFA con un 15 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona, obtenidos de la reacción en estado sólido de la mezcla de $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4$, que fueron sinterizados a 1500 °C por 10 horas.

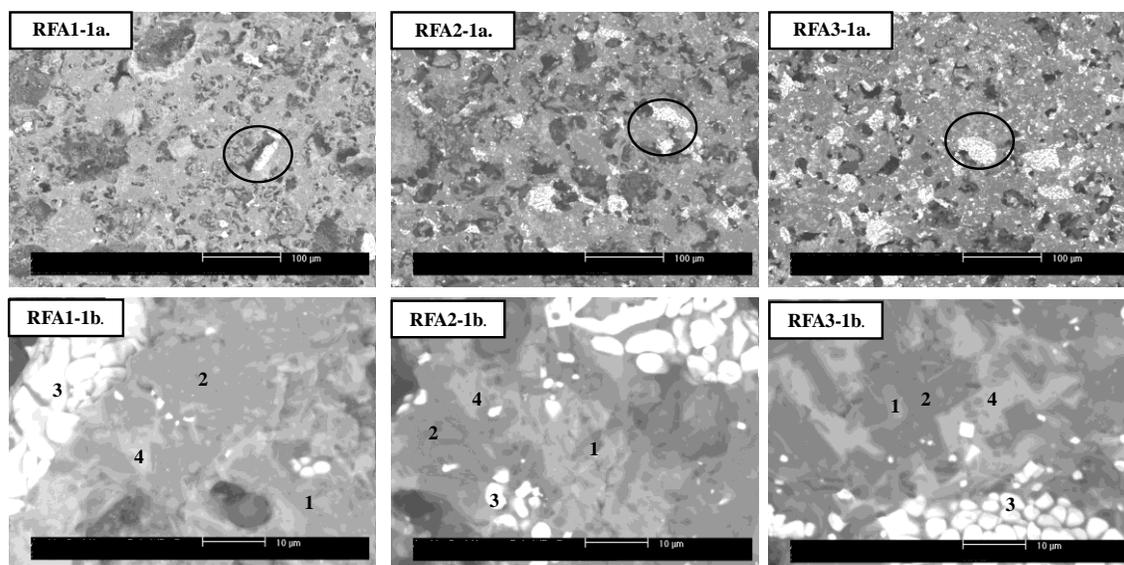


Figura 32. Micrografías de los compósitos RFA con el 15% de celsiana y con tres diferentes contenidos de circona (5, 15 y 25 % e.p.) sinterizados a 1500 °C, y las fases presentes: 1) Alúmina, 2) Mullita, 3) Circona y 4) Celsiana de estroncio.

En la figura 33 se muestran las micrografías, a diferentes aumentos, de los compósitos RFB con un 20 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona, obtenidos de la reacción en estado sólido de la mezcla de $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4$, que fueron sinterizados a 1500 °C por 10 horas.

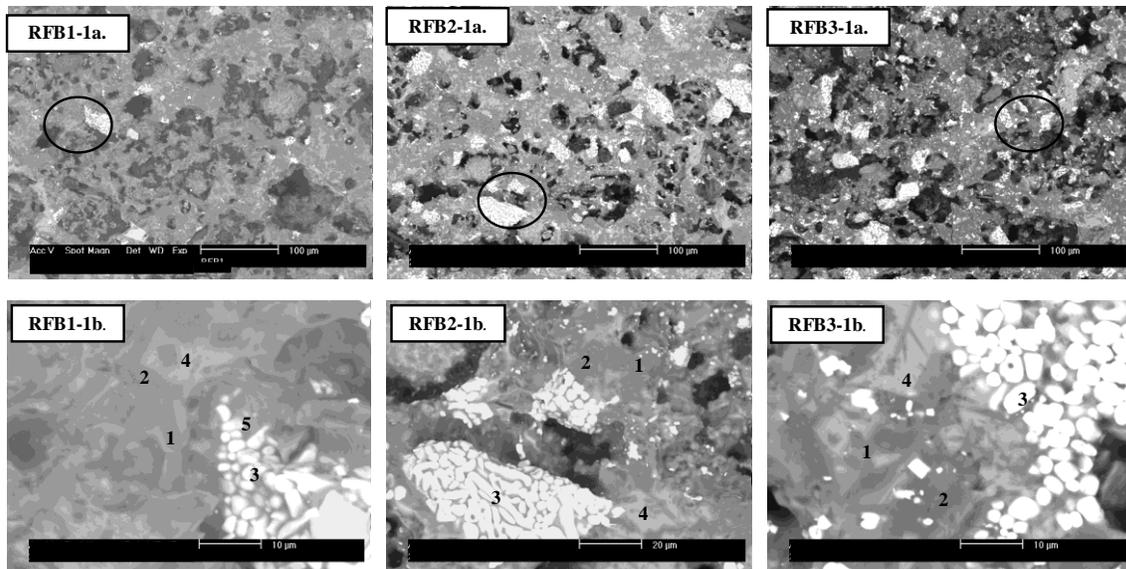


Figura 33. Micrografías de los compósitos RFB con el 20 % de celsiana y con los tres diferentes contenidos de circona (5, 15 y 25 % e.p.) sinterizados a 1500 °C y las fases presentes: 1) Alúmina, 2) Mullita, 3) Circona, 4) Celsiana de estroncio y 5) Circón.

En la figura 34 se muestran las micrografías, a diferentes aumentos, de los compósitos RFC con un 25 % de celsiana y con diferentes contenidos de circona, obtenidos de la reacción en estado sólido de la mezcla de $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4$, que fueron sinterizados a 1500 °C por 10 horas.

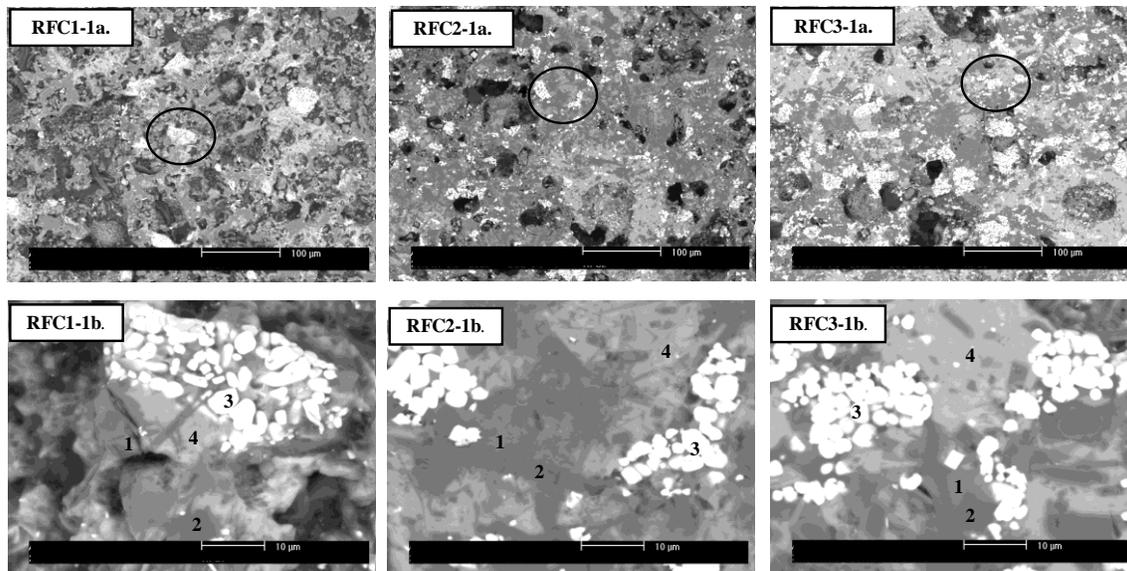


Figura 34. Micrografías de los compósitos RFC con el 25% de celsiana y con los tres diferentes contenidos de circonia (5, 15 y 25 % e.p.) sinterizados a 1500 °C y las fases presentes: 1) Alúmina, 2) Mullita, 3) Circona y 4) Celsiana de estroncio.

3.3.2.3 Ensayos físicos de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 sinterizados a 1500 °C

3.3.2.3.1 Densificación del compuesto obtenido por la ruta 2, sinterizados a 1500 °C

Los resultados se presentan en la tabla 11, donde se compararon los resultados obtenidos, mostrando una diferencia significativa entre los valores obtenidos por los métodos de Arquímedes y el de la norma ASTM C20-00. Se puede apreciar en las micrografías de los compósitos RFA, RFB y RFC, sinterizados a 1500 °C antes mencionadas, porosidad cerrada. Debido a que la norma ASTM C20-00 involucra el calentamiento del medio acuoso hasta llegar a su ebullición, la incorporación del agua dentro de todos los poros hace que disminuya la densidad en comparación con el método de Arquímedes.



Tabla 11. Densidad y porosidad aparente de los compósitos obtenidos por reacción *in situ*, sinterizados a 1500 °C por 10 horas.

Formulación Rxn <i>in situ</i> 1500°C -10h	% en peso de SAS	% en peso de ZrO ₂	Método de Arquímedes (g/cm ³)	Norma ASTM C20-00 Densidad (g/cm ³)	Norma ASTM C20-00 Porosidad Aparente (%)
FA-1	15	5	2.2451	1.6834	45.5413
FA-2		15	2.4792	1.774	44.3544
FA-3		25	2.7952	1.6912	35.9815
FB-1	20	5	2.3415	1.703	44.0369
FB-2		15	2.3485	1.5733	39.971
FB-3		25	2.8023	2.2413	35.5718
FC-1	25	5	2.0631	1.537	51.4704
FC-2		15	2.6474	1.8645	44.1598
FC-3		25	2.8957	2.3252	33.9289

3.3.2.4 Propiedades mecánicas de los compósitos Al₆Si₂O₁₃ - SrAl₂Si₂O₈ - ZrO₂ obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1500 °C.

3.3.2.4.1 Microdureza Vickers

En la figura 35 se muestran los valores obtenidos de microdureza Vickers para cada uno de los compósitos. Se observa, de manera general, que para las tres formulaciones RFA (15 % de celsiana), RFB (20 % de celsiana) y RFC (25 % de celsiana), al aumentar el contenido de 5 – 15 % de circona, se presenta un aumento en la microdureza. Sin embargo, se observa que para los compósitos de las formulaciones RFA (15 % de celsiana) y RFB (20 % de celsiana) al aumentar el contenido de 5 – 25 % de circona, se tiene solo un ligero incremento en la microdureza, obteniendo valores de entre 0.27 – 0.60 GPa. Por otro lado, para la formulación RFC (25 % de celsiana), al aumentar el contenido de circona de un 5 – 25 % e.p, hay un incremento más marcado en la microdureza, obteniendo valores de entre 0.3 – 0.8 GPa, este comportamiento puede ser atribuido al aumento de la fase celsiana, además depende de la distribución de fases de la muestra. Una explicación más completa de este comportamiento



podrá darse cuando se hagan los análisis microestructurales, los cuales no se pudieron realizar debido a la situación actual del SARS-COV2.

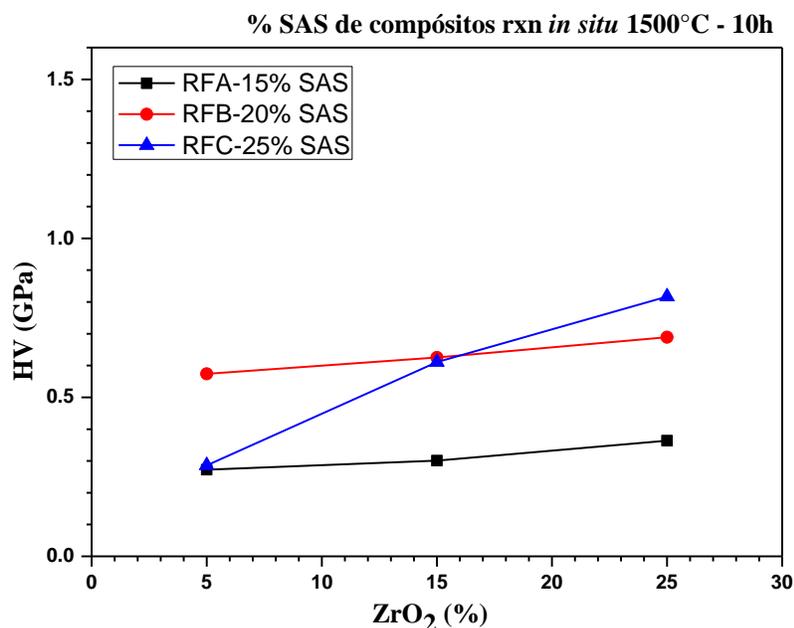


Figura 35. Microdureza Vickers en función del porcentaje de circona utilizado en los compósitos RFA, RFB y RFC, sinterizados a 1500 °C.

3.3.2.4.2 Resistencia a la flexión (RF) y módulo de elasticidad (E)

La figura 36 muestra los valores de la resistencia a la flexión (RF) en tres puntos y el módulo de elasticidad (E) para los compósitos RFA, RFB y RFC. Se puede observar (figura 36a) que para los compósitos de las formulaciones RFA (15 % de celsiana), al aumentar el contenido de circona de un 5 – 25 % e.p. hay un incremento en la resistencia teniendo valores de resistencia de entre 25 – 35 MPa, para la formulación RFB (20% de celsiana), al aumentar el contenido de circona de un 5 – 25 % e.p. hay un incremento menor en comparación de la formulación RFA, reportando valores en la resistencia de entre 25 – 28 MPa, mientras que para el compósito de formulación RFC (25 % de celsiana), que tiene un menor contenido de mullita, hay un aumento en la resistencia conforme se aumenta el contenido de circona (5 – 25 %), obteniéndose valores de entre 21 – 33 MPa, sin embargo estos valores son menores en comparación con las formulaciones RFA y RFB.



En la figura 36b se puede observar que para los compósitos de formulaciones RFA (15 % de celsiana), RFB (20 % de celsiana) y RFC (25 % de celsiana), conforme se aumenta el contenido de circona (5 – 25 %), se tiene un incremento en el módulo elástico, reportando valores muy similares que van de entre 18 – 26 GPa. Se ha reportado en la literatura que las partículas de circona son conocidas por ofrecer propiedades mecánicas como alta dureza y resistencia mecánica en compósitos cerámicos [10, 20]. Los valores obtenidos son más bajos a los que se reportan en la literatura, una explicación a esto es debido que la fase circona que se presenta en estos compósitos no está estabilizada completamente en su fase tetragonal, sino que es circona monoclinica.

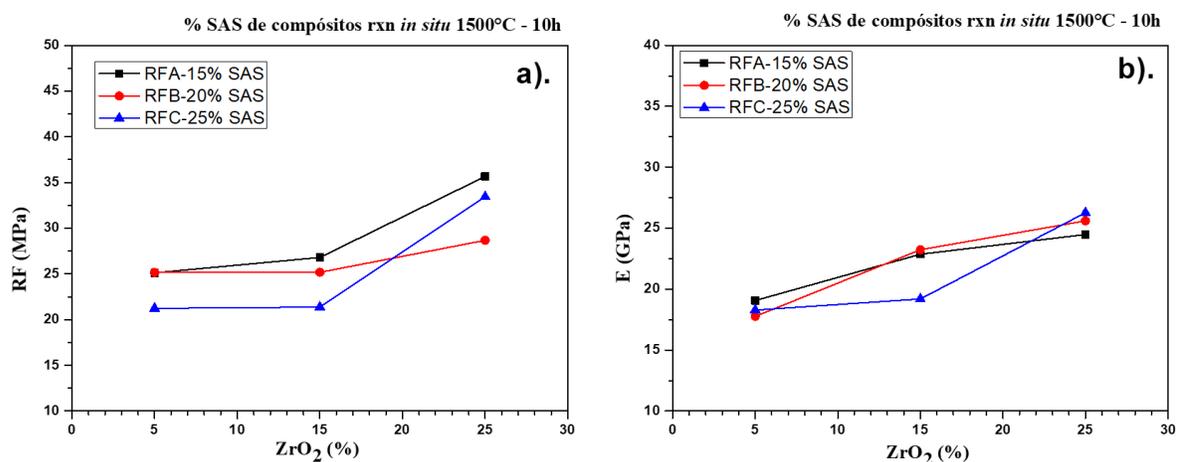


Figura 36. Resistencia a la flexión (a) y módulo de elasticidad (b) en función del porcentaje de circona utilizado en los compósitos RFA, RFB y RFC obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1500 °C.

3.3.2.4.3 Tenacidad a la fractura y trabajo de fractura

La figura 37 muestra los valores de tenacidad a la fractura y de trabajo de fractura para los compósitos RFA, RFB y RFC. En la figura 37a se puede observar que para los compósitos de formulación RFA (15 % de celsiana) y con contenidos de 5 – 25 % de circona, se tiene un incremento en la tenacidad a la fractura, obteniéndose valores de entre 0.67 – 0.92 MPa m^{1/2}. Para el compósito de formulación RFB (20 % de celsiana), se tiene un descenso en la tenacidad a la fractura comparado con el RFA, sin embargo, para esta misma formulación FB (20 % de celsiana) con contenidos de 5 – 15 % de circona, se presenta el mismo



comportamiento, reportando valores de $0.58 \text{ MPa m}^{1/2}$, pero al aumentar el contenido de circona a un 25 %, hay un incremento en la tenacidad, sin embargo es menor en comparación con el RFA, obteniendo un valor de $0.81 \text{ MPa m}^{1/2}$. Para el compósito de formulación RFC (25% de celsiana) y con contenidos de 5 – 25% de circona, hay un incremento en la tenacidad a la fractura hasta $0.79 \text{ MPa m}^{1/2}$, sin embargo, es menor en comparación con el RFA. Además, se observa que para los compósitos de las tres formulaciones (RFA, RFB y RFC) con contenidos de 25 % de circona, se tienen valores de tenacidad a la fractura muy cercanos. Es decir, al aumentar el contenido de celsiana, como el compósito de formulación RFC (25 % celsiana) y con 25 % de circona, se obtiene un valor de tenacidad a la fractura de $0.79 \text{ MPa m}^{1/2}$.

En la figura 37b se observa que, para los compósitos de las tres formulaciones, RFA (15 % de celsiana), RFB (20 % de celsiana) y RFC (25 % de celsiana), al aumentar el contenido de circonia de 5 – 25 % e.p., se presenta un incremento en los valores de trabajo de fractura ($10 - 17 \text{ J/m}^2$). Sin embargo, los valores obtenidos son más bajos, debido a la presión de conformado que se utilizó ya que, en la literatura, el trabajo de fractura que se reporta para algunos compósitos mullita-circona muestra valores de 34 a 67 J/m^2 , donde se utilizó una presión de conformado de 60 MPa y una temperatura de sinterización a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [52].

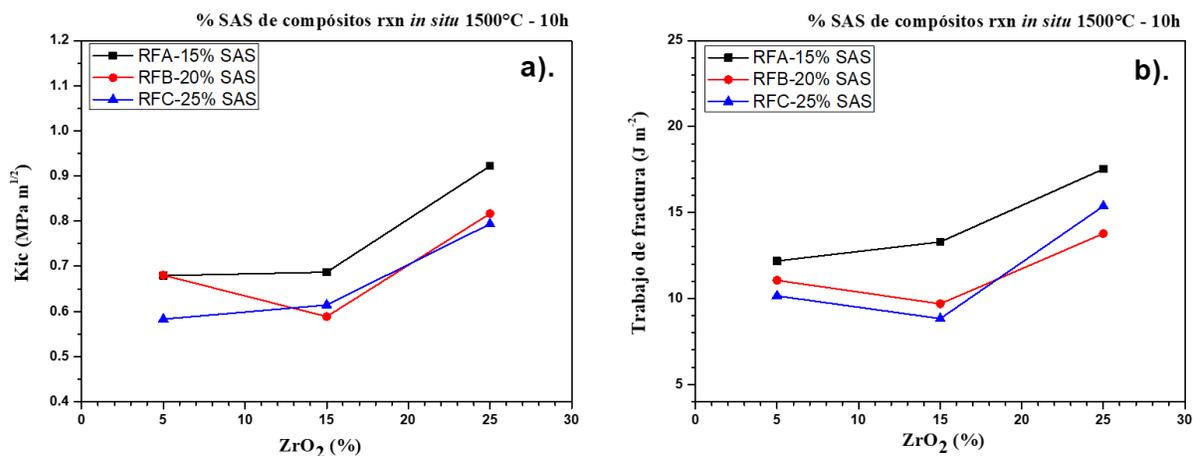


Figura 37. Tenacidad a la fractura (a) y trabajo de fractura (b) en función del porcentaje de circona utilizado en los compósitos RFA, RFB y RFC, obtenidos por la ruta 2, sinterizados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.



En general los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C, fueron los compósitos donde se obtuvieron mejores propiedades mecánicas en comparación con los compósitos sinterizados por la ruta 2, ya que estos resultaron no ser adecuados para aplicaciones refractarias y de alta temperatura debido a que la reacción incompleta produjo fases que hicieron que estos compósitos presentaran bajas propiedades.



Capítulo IV



4. CONCLUSIONES

- Las condiciones adecuadas para la síntesis de la celsiana de estroncio fueron: temperatura de 1450 °C por un tiempo de permanencia de 6 horas.
- La temperatura de sinterización adecuada para los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, fue de 1450 °C.
- En los patrones de difracción, los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C por 10 horas, se presentan las fases principales mullita, circona monoclinica y celsiana monoclinica. La circona tetragonal disminuye y en las muestras con bajo porcentaje de celsiana se presenta una nueva fase que es el circón, la cual fue encontrada por la reacción entre la sílice y la circona agregada, esto ocurre por el exceso de sílice que presenta la mullita.
- La celsiana monoclinica se presenta solamente conforme se aumenta el porcentaje de celsiana en el compósito obtenido por la ruta 1, debido a la disminución de la cantidad sílice libre ya que la cantidad de mullita utilizada es menor.
- En las micrografías obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido para el compósito obtenido por la ruta 1, se puede observar, a bajos aumentos, que hay una distribución homogénea de fases, además de una porosidad cerrada en toda la microestructura, mientras que a altos aumentos se observan aglomerados de partículas de circona y claramente se observa la estructura tipo aguja de la mullita.
- En todas las formulaciones de las muestras sinterizadas a 1450 °C se puede observar en las micrografías la presencia de la fase circón, esto puede ocurrir debido el exceso de sílice que presenta la mullita.
- En los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1, sinterizados a 1450 °C, las formulaciones FB (20 % celsiana) y FC (25 % de celsiana) presentan valores de flexión de hasta 86 MPa y de tenacidad a la fractura por arriba de 1.07 MPa m^{1/2}.
- El análisis de fractura por medio de MEB indica que la fractura de las probetas ensayadas por flexión en tres puntos con entalle es transgranular.
- Respecto a la resistencia al choque térmico en los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 1 y sinterizados a 1450 °C, en los compósitos de la formulación FC con 25 % de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ al aumentar el contenido de ZrO_2 a un 25 %



e.p. se presenta un incremento en la resistencia, y dependiendo del ΔT , se obtienen valores entre 83 – 74 MPa.

- En coeficiente de expansión térmica para las tres formulaciones (FA, FB y FC) con contenidos de 25 % e.p. de ZrO_2 presenta un cambio respecto a la temperatura alrededor de los 850 – 890 °C, presentando un valor de $8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$.
- En los patrones de difracción del antes y después de la prueba de resistencia al choque térmico, para las formulaciones FC con un 25 % e.p de $SrAl_2Si_2O_8$ y con 5 %, 15 % y 25 % e.p de ZrO_2 , en general se presentan las fases principales $Al_6Si_2O_{13}$, m- ZrO_2 y m- $SrAl_2Si_2O_8$, esta última fase se presenta en el compuesto debido a la disminución de la cantidad sílice libre ya que la cantidad de mullita utilizada es menor. Por otro lado, para las muestras con bajo contenido de ZrO_2 , se presenta una nueva fase que es el $ZrSiO_4$, la cual fue encontrada por la reacción entre el SiO_2 y el ZrO_2 agregada, esto ocurre por el exceso de SiO_2 que presenta la $Al_6Si_2O_{13}$ y para las muestras con alto contenido de ZrO_2 se presenta la fase de t- ZrO_2 .
- La temperatura de sinterización adecuada para los compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 por la ruta 2, es de 1500 °C.
- En los patrones de difracción de los compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1450 °C, se presentan en general las fases de alúmina, mullita, circona monoclinica, celsiana monoclinica y circón. Al aumentar el contenido de celsiana, la cantidad de mullita es menor. Así, las fases principales son mullita, circona y celsiana de estroncio monoclinica.
- En las micrografías obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, para la formulación RFC (25 % de celsiana) sinterizada a 1450 °C, se puede observar a bajos aumentos, que hay una distribución homogénea de fases, además de una porosidad abierta en toda la microestructura, mientras que a altos aumentos se observan claramente la estructura tipo aguja de la mullita.
- En los compósitos $Al_6Si_2O_{13}$ - $SrAl_2Si_2O_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a 1450 °C, para las formulaciones RFA (15 % de celsiana) presentan valores de flexión de hasta 26 MPa, mientras que al aumentar el contenido de celsiana, se reportan valores de flexión por debajo de 21 MPa.



- En los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, para las tres formulaciones al aumentar el contenido de 5 – 15 % de circona, se obtienen valores muy similares de tenacidad a la fractura de entre $0.4 - 0.18\text{ MPa m}^{1/2}$.
- En los patrones de difracción de los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, para la formulación RFA (15 % de celsiana), se presentan en las fases de alúmina, mullita, circona monoclinica, celsiana monoclinica y circón, mientras que para las formulaciones RFB (20 % celsiana) y RFC (25 % de celsiana) se presentan en las fases de alúmina, mullita, circona monoclinica y celsiana monoclinica. Así, las fases principales son mullita, circona y celsiana de estroncio monoclinica.
- En las micrografías obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, para la formulación RFA (15% de celsiana) sinterizada a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, se puede observar a bajos aumentos, que hay una distribución homogénea de fases, además de una porosidad abierta toda la microestructura, mientras que para las formulaciones al aumentar el contenido de celsiana, se puede observar a bajos aumentos, que hay una distribución homogénea de fases además de una porosidad cerrada en toda la microestructura, a altos aumentos se observan claramente la estructura tipo aguja de la mullita.
- En los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, para las formulaciones RFA (15% de celsiana) presentan valores de flexión de entre 25 – 35 MPa, mientras que al aumentar el contenido de celsiana, se reportan valores de flexión de entre 21 – 33 MPa.
- En los compósitos $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2, sinterizados a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, para las tres formulaciones al aumentar el contenido de 5 – 15 % de circona, se obtienen valores de tenacidad a la fractura de entre $0.79\text{ MPa m}^{1/2}$.
- Los compósitos cerámicos de $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por la ruta 2 y sinterizados a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, resultaron no ser adecuados para aplicaciones refractarias y de alta temperatura debido a que la reacción incompleta produjo fases que hicieron que estos compósitos presentaran bajas propiedades.



REFERENCIAS

1. Rendtorff, N.B, Garrido, L.B, and Aglietti, E.F. Zirconia toughening of mullite – zirconia – zircon composites obtained by direct sintering, *Ceramics International*. 36 (2010) 781-788.
2. P. Kumar, M. Nath, A. Ghosh, H. S. Tripathi, Enhancement of thermal shock resistance of reaction sintered mullite–zirconia composites in the presence of lanthanum oxide, *Materials Characterization Volume 101*, (2015), Pages 34-39.
3. Yuichi Kobayashi, Miki Inagaki. Preparation of reactive Sr-celsian powders by solid-state reaction and their sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 24, Issue 2, (2004) Pages 399-404.
4. Shukla S., Seal S., Phase Stabilization in Nanocrystalline Zirconia, *Reviews on Advanced Materials Science*. 5 (2003) 117–120.
5. Ridruejo R., Corrosión Bajo Tensión en Fibras Monocristalinas de Circona Dopada con Erbia, Universidad Politécnica de Madrid, (2005).
6. Shukla Pramod Devdutt, Antiwetting Additives for Aluminosilicate Refractories in Molten Aluminum Contact Applications, Missouri University of Science and Technology, (2009).
7. Schneider H., Schreuerb J., Hildmanna B. Structure and properties of mullite - A review, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 28, Pages 329-344, (2008).
8. Duran, C. and Y.K. Tür, Phase formation and texture development in mullite/zirconia composites fabricated by templated grain growth. *Journal of Material Science*, 41: p. 3303-3313, (2006).
9. Pooneh Barfi Sistani, Alireza Kiani-Rashid, Sahar Mollazadeh Beidokhti., Microstructural and diametral tensile strength evaluation of the zirconia-mullite composite, *Ceramics International*, Volume 45, (2019) pages 7127-7136.
10. Aman M.V.C.S., Magdeburg O., Fracture , Grinding , Mechanical Activation and Synthesis Processes in Solids Under Mechanical Action, *Science of Sintering*. 37 (2005) 93–105.
11. ASM International, *Ceramics and glasses*, Engineered Materials Handbook Volume 4, ASM International ISBN 10: 0871702827 ISBN 13: 9780871702821, The Materials Information Society, USA, pp. 775-779, (1997).



12. Pask J.A., S. Somiya and R.E Davis. Ceramic transaction mullite and mullite Matrix Composites Journal of American Ceramic Society, Vol. 6. p. 167, Westerville, O.H. • (1991).
13. Ibarra Castro M.N., Almanza Robles J.M., Cortés Hernández D.A., Escobedo Bocado J.C., Torres Torres J., Development of Mullite/Zirconia Composites from a Mixture of Aluminum Dross and Zircon, *Ceramics International*. 35 (2009) 921–924.
14. Ebadzadeh T., Porous Mullite–ZrO₂ Composites from Reaction Sintering of Zircon and Aluminum, *Ceramics International*. 31 (2005) 1091–1095.
15. Zhao S., Huang Y., Wang C., Huang X., Guo J., Mullite Formation from Reaction Sintering of ZrSiO₄/α-Al₂O₃ Mixtures, *Materials Letters*. 57 (2003) 1716–1722.
16. Ibarra Castro M.N., Almanza Robles J.M., Torres Torres J., Escobedo Bocado J.C., Cortés Hernández D.A, Escalante García J.I., Adición de Semillas de Mullita en la Obtención de Compósitos Refractarios Mullita-Circona a partir de Escoria de Aluminio y Circon, in: IBEROMET IX Congreso Iberoamericano de Metalurgia Y Materiales, Habana, Cuba, (2006) pp. 373–378
17. Anggono J., Mullite Ceramics: Its Properties, Structure and Synthesis, *Journal Teknik Mesin*. 7 (2005) 1–10.
18. Boch P., Chartier T. Tape casting and properties of mullite and zirconia mullite ceramics. *Journal of American Ceramic Society* (1991); 74 (10):2448-52.
19. Andoh, Y., F.H. Hiroshi Shikano, Toru monda, Takayoshi Iseki, Haruo Nishida, Takao Okamoto, Kiyoshi Sawano, Takashi Watanabe and Ken Yanagisawa, *Refractories Handbook* Editor, The Technical Association of Refractories Japan. p. 578, (1998).
20. Temoche F, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, Estabilización y Procesamiento de Suspensiones Concentradas de Mullita-Zirconia, in: *Jornadas SAM/ CONAMET/ simposios materiales*, (2003): pp. 800–803.
21. Yen-Pei Fu, Chin-Chung Chang, Chen-Hsiung Lin, Tsung-Shune Chin, Solid-state synthesis of ceramics in the BaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂ system. *International Ceramics*. 30, 41,45, (2004).
22. Yun- Mo SPNG, Jae-Woo Ahn. Sintering and crystallization of off-stoichiometric BaO-Al₂O₃-2SiO₂ glasses. *Journal of Material Science*. 35,4913-4918, (2008).



23. N. P. Bansal. SiC fiber-reinforced celsian composites. Glenn Research Center, Cleveland, Ohio. NASA. (2003).
24. Yun-Mo Sung, Mechanical Properties of Off-stoichiometric Celsian Glass-Ceramics, *Journal of Materials Science Letters* 18, pp. 1229-1232, (1999).
25. Quinn, J.B. and G.D. Quinn, Indentation Brittleness of Ceramics: a fresh approach. *Journal of Materials Science*, (1997). 32: p. 4331 - 4346.
26. N. M. RendtorffL. B. Garrido, E. F. Aglietti. Zirconia toughening of mullite – zirconia – zircon composites obtained by direct sintering, *Ceramics International*. 36 (2010) 781-788.
27. N. M. RendtorffL. B. Garrido, E. F. Aglietti, Effect of the addition of mullite–zirconia to the thermal shock behavior of zircon materials, *Materials Science and Engineering: Volume 498, Issues 1–2, 20* (2008), Pages 208-215.
28. N. M. RendtorffL. B. Garrido, E. F. Aglietti, Thermal shock behavior of dense mullite–zirconia composites obtained by two processing routes, *Ceramics International Volume 34, Issue 8, (2008), Pages 2017-2024*.
29. Peng-fei Liu, Zhuan Li, Peng Xiao, Heng Luo, Tian-hui Jiang, Microstructure and mechanical properties of in-situ grown mullite toughened 3Y-TZP zirconia ceramics fabricated by gelcasting, *Ceramics International Volume 44, Issue 2, 1 February 2018, Pages 1394-14031 February 2018, Pages 1394-1403*.
30. Ortiz K., Síntesis de compuestos a base $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - ZrO_2 obtenidos por reacción en estado sólido: Interacción química con aleaciones de aluminio y comportamiento mecánico, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Unidad Saltillo, (2015).
31. Dos Santos S. F. y de Anchieta-Rodrigues J. Correlation Between Fracture Toughness, Work of Fracture and Fractal Dimensions of Alumina-Mullite-Zirconia Composites., *Materials Research*, Vol. 6, No. 2, 219-226, (2003).
32. Vázquez-Carbajal G.I., Rodríguez-Galicia J.L., Rendón-Angeles J.C., López-Cuevas J., Gutiérrez-Chavarría C. A., Microstructure and mechanical behavior of alumina–zirconia–mullite refractory materials, *Ceramics International*, Volume 38, (2012), pp. 1617-1625.



33. Y. Shi., Synergistic strengthening and toughening of zircon ceramics by addition of SiC whiskers and 3Y-TZP simultaneously, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (1997), pp. 1003-1010.
34. E. Adabi Firoozjaei, P. Koshy, E. Rastkerdar., Effects of different barium compounds on the corrosion resistance of andalusite-based low-cement castables in contact with molten Al-alloy, *Metallurgical and Materials Transactions. B*, 42 (2011), pp. 901-913.
35. J. Aguillar-Santillan Wetting of Al_2O_3 by molten aluminium: the influence of $BaSO_4$ additions, *Journal Nanomater.*, 2008 (2008), pp. 1-12.
36. E. Gamón, J.M. Almanza, D.A. Cortés, J.C. Escobedo. Wetting of plasma-sprayed coatings of $SrAl_2Si_2O_8$ (SrASi), $BaAl_2Si_2O_8$ (BASi) and $Sr_4Al_6O_{12}SO_4$ (SAISr) by Al-12Si alloy. *Ceramic International*. Vol 43. (2017) 4205-4211.
37. M.N. Ibarra Castro, J.M. Almanza Robles, D.A. Cortés Hernandez, J.C. Escobedo Bocardo, J. Torres Torres, The effect of $SrSO_4$ and $BaSO_4$ on the Corrosion and Wetting by Molten Aluminum Alloys of Mullite Ceramics, *Ceramics International*. 36 (2010) 1205–1210.
38. M.N. Ibarra Castro, J.M. Almanza Robles, D.A. Cortés Hernandez, J.C. Escobedo Bocardo, R. Martinez López. Chemical interaction between $SrAl_2Si_2O_8$ and molten aluminium. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol 35. (2015) 4287-4292.
39. D. Shukla, Jeffrey D. Smith., Effect of celsian on corrosion of aluminosilicate castable refractories, *Refract. Appl. Trans.*, 4 (2009), pp. 2-8.
40. T. J. Lu, N. A. Fleck “The thermal shock resistance of solids” *Acta Mater.*, 46 (13) (1998), pp. 4755 – 4768.
41. D. Y. Miyaji, C. Z. Otofujii, A. H. A. Pereira, J. de A. Rodrigues “Effect of specimen size on the resistance to thermal shock of refractory castables containing eutectic aggregates” *Materials Research*, 18 (2) (2015), pp. 250 – 257.
42. E. Altuncu, E. I. Karaall, G. Erdogan, F. Ustel, A. Turk “The effect of samples geometry and thermal cycling test type on the thermal shock behaviour of plasma sprayed TBCs” *Plasma Process. Polym.*, 6 (Suppl. 1) (2009), pp. 711 – 715.
43. J. Wojsa, J. Podwórny, R. Suwak “Thermal shock resistance of magnesia-chrome refractories - experimental and criterial evaluation” *International Ceramics*, 39 (1) (2013), pp. 1 – 12.



44. K. Makarian, S. Santhanam, Z. N. Wing “Coefficient of thermal expansion of particulate composites with ceramic inclusions” *International Ceramics* 42 (15) (2016), pp. 17659 – 17665.
45. J. Podwórny, J. Wojśa, T. Wala “Variation of Poisson’s ratio of refractory materials with thermal shocks” *International Ceramics* 37 (7) (2011), pp. 2221 – 2227.
46. C. B. Carter, M. G. Norton. *Mechanical testing en Ceramic Materials Science and Engineering*. Springer. New York. 712, (2007).
47. ASTM C20-00. Standard Test Methods for Apparent Porosity Water Absorption Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water,
48. ASTM C1327-15. Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. Annual Book of ASTM Standards. (2015).
49. ASTM. C1161-94 Standard test method for Flexural Strength of advanced ceramics at ambient temperature. Annual book of ASTM Standards. (2002).
50. ASTM C1421-18 Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. (2016).
51. ASTM 1525-04 Standard Test Method for Determination of Thermal Shock Resistance for Advanced Ceramics by Water Quenching. (2013).
52. Mazzei A. C. y Rodrigues J. A., Alumina-mullite-zirconia composites obtained by reaction sintering, Part I Microstructure and mechanical behaviour, *Journal of Materials Science* 35 (2000) 2807 – 2814.
53. M. M. S. Wahsh, R. M. Khattab, M. Awaad “Thermo-mechanical properties of mullite/zirconia reinforced alumina ceramic composites” *Materials & Design* Volume 41, (2012). pp 31 – 36.
54. Zongwei Tong, Huiming Ji, Xiaolei Li, Zhengdao Liu “Preparation of monoclinic celsian glass-ceramic by a solid-state reaction of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ eutectic glass, BaAl₂O₄ and SrAl₂O₄” *International Ceramics*, Volume 45, (2019), pp 16698-16702.