

Materiales Cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón  
Propiedades mecánicas, de fractura  
y comportamiento frente al choque térmico

Nicolás M. Rendtorff Birrer



\*Foto de Tapa:

Taza de té (1996) realizada en la técnica de Raku Negro Tradicional. Por *Kichizaemon Raku XV* (1949, Kyoto Japón), quinceava generación de la Familia Raku.



**Universidad Nacional de La Plata**  
**Facultad de Ciencias Exactas**  
**Departamento de Química**

---

**Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón;  
propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al  
choque térmico**

**Tesis Doctoral**

---

Para optar por el grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de La Universidad  
Nacional de La Plata.

**Lic. Nicolás M. Rendtorff Birrer**

**Director: Dr. Esteban F. Aglietti.**  
**Co- Directora: Ing. Liliana B. Garrido.**

La Plata, Noviembre 2009

Nicolás Maximiliano Rendtorff Birrer,

CETMIC (CIC CONICET La Plata) y Departamento de Química de la FCE-UNLP,  
Camino Centenario y 506. C.C.49 (B1897ZCA) M.B. Gonnet, Provincia de Buenos Aires,  
Argentina. Tel: +542214840247, Fax: +542214710075.

Mail: rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar, rendtorff@hotmail.com.

## **I. Dedicatoria**

*A mi hermano.*



## II. Agradecimientos

*Al cerrar este círculo quiero aprovechar esta oportunidad para expresar mi más sincera gratitud:*

*A Romi, mi compañera de la vida, con vos todo es muy fácil.*

*A mis padres por haberme mostrado un camino maravilloso de amor, valores y dialogo. Por haberme enseñado a trabajar y a disfrutar.*

*A mi familia: Paly, Flor, Ana, Juan y Betty.*

*A la “comunidad”.*

*A mis amigos.*

*A mis Amigos de la química Mariano y Fernanda, Lucho, Matías, Gustavo, Juani, que mucho tienen que ver con mi camino como químico.*

*A mi Maestro, mi director, Esteban Aglietti por la guía y el ejemplo; por haberme brindado un maravilloso espacio de trabajo y estudio, por ayudarme a juntar mis cerámicas y a disfrutar de este oficio, que he elegido, el de investigador científico tecnológico.*

*A mi Directora Liliana Garrido, por su cariño maternal, por su predisposición y ayuda en todo momento sobretodo con las formas y la metodología que tanto me cuestan.*

*A Tito por su entusiasmo por la cerámica y por siempre estar dispuesto a escucharme y a ayudarme.*

*A Susana, especialmente por su ayuda con mi amigo Rietveld.*

*A todo el CETMIC por el apoyo y la buena onda.*

*A la Agencia, la CIC y el CONICET, por las becas y el apoyo.*

*A mis Maestros y amigos de la cerámica que mucho tienen que ver con mi camino como ceramista.*

*Y por último, a los gigantes que hicieron su trabajo, en cuyos hombros podemos nosotros pararnos y hacer el nuestro.*

*A todos estos y a todos los que de alguna manera participaron de mi formación, simplemente, gracias.*



### III. Resumen

*Los materiales del sistema  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  son de interés tecnológico debido principalmente a sus propiedades térmicas, mecánicas y baja reactividad química.*

*Uno de los comportamientos que limitan el uso de este tipo de materiales es la resistencia al choque térmico. Los mecanismos de fractura y los factores que la influyen no han sido resueltos por completo. Las teorías y modelos clásicos de resistencia al choque térmico, de materiales frágiles o cuasi frágiles, que hoy en día se siguen utilizando tienen más de 50 años en algunos casos. Sumado a esto debido a la complejidad y cantidad de factores que lo influyen es indispensable el ensayo experimental de este comportamiento.*

*Los materiales del sistema  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  donde las fases principales son Mullita, Zirconia y Zircón están en estudio, principalmente por la incorporación de la  $ZrO_2$  como materia prima debido a su comportamiento termomecánico distintivo, en particular el cambio de volumen asociado a la transformación martensítica de monoclinica a tetragonal del óxido de Zirconio que influyen a nivel microscópico en la integridad de los compositos sinterizados. Si bien la Mullita y el Zircón han sido empleados por años la incorporación de Zirconia es relativamente reciente.*

*Queda claro que estos materiales como todos los materiales son sistemas complejos, cuyas propiedades y comportamientos dependerán de muchos factores asociados al proceso de elaboración. Así que como primera aproximación a la racionalización de los mismos será necesario mantener la mayoría de los factores conocidos invariantes y modificar solo algunos de manera controlada.*

*Los objetivos del presente estudio comprendieron obtener materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón en escala de laboratorio. A partir de materias primas comerciales sinterizando, en horno eléctrico, cuerpos conformados por el método de colado de suspensiones acuosas concentradas en moldes de yeso. Se los caracterizó desde el punto de vista de sus propiedades esructurales, texturales, microestructurales, mecánicas, de fractura y en particular siguiendo la variación del módulo de elasticidad que es una técnica de bajo costo, no destructiva, con alta repetitividad se estudió el comportamiento frente al choque térmico de estos compositos encontrándose un comportamiento del tipo frágil. Se diferenció la respuesta frente a la severidad del choque térmico y frente a la fatiga térmica de estos materiales refractarios.*

*Se racionalizaron los principales parámetros de procesamiento a partir de polvos comerciales dichas propiedades y comportamientos. Principalmente se encontraron correlaciones bien definidas entre las propiedades mecánicas y de fractura con respecto a la composición de los compositos.*

*Desde el punto de vista teórico, se calcularon los valores de parámetros teóricos de resistencia al choque térmico de tres teorías clásicas ( $R$ ,  $R''$ , y  $R_{ST}$ ), se encontró que la teoría basada en la aproximación termoelástica describió satisfactoriamente la resistencia al choque térmico de los compositos estudiados. Finalmente se propusieron dos parámetros empíricos que se correlacionaron adecuadamente con los comportamientos de los compositos estudiados.*



## IV. Abstract

*Materials from the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  system are of technological interest principally due to their refractoriness; thermal, mechanical and fracture properties and low chemical reactivity. One of the behaviors that limit this type of materials usage is the thermal shock resistance. Fracture mechanisms and the factors that influence this resistance have not been solved completely. Thermal shock resistance of brittle or quasi-brittle materials classical theories and models that are use nowadays have more than fifty years.*

*Moreover due to the complexity and the amount of factors that controls this behavior the experimental evaluation of this behavior is indispensable.*

*Materials from the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  system where principal crystalline phases are Mullite, Zirconia and Zircón are been studied principally due to the  $\text{ZrO}_2$  incorporation and its thermomechanical distinctive behavior. Particularly the volume change associated to the martensitic transformation from monoclinic to tetragonal of the Zirconia oxide that influences the microestructural integrity of the sintered composite at a microscopic level.*

*Although Mullite and Zircon have been used for several years the Zirconia incorporation is relatively recent.*

*It is clear that these materials like every other composite material are complex, and their properties and behaviours will depend on several factors associated to the elaboration processes. Then as a first approximation to the racionalization of these it will be necessary to keep invariant the majority of them and only modify some of them in a controlled way.*

*The objectives of the present study consist in obtain materials from the Mullite Zirconia Zircon system in a laboratory scale; from commercial raw materials, sintering in an electric kiln bodies consolidated by slip casting in plaster molds of concentrated aqueous suspensions.*

*Materials were structural, textural, microestructural, mechanical and fracture characterized.*

*The thermal shock behavior was evaluated by the elastic modulus decrease using a low cost, non destructive and with high repetitively technique based on the measurement of the vibrational normal frequency of prismatic samples. Two behaviors were studied, firstly to the resistance to the severity of the thermal gradients and secondly the thermal fatigue resistances or the thermal cycling resistances. A typical brittle behavior was found for all the materials studied.*

*The principal processing parameters of such properties and behaviors were racionalized. Well defined correlations between mechanical and fracture properties with the phase compositions were established.*

*From the theoretical point of view, the value of the theoretical thermal shock resistance parameters of three classical theories were calculated ( $R$ ,  $R''$ , y  $R_{ST}$ ); the thermoelastic approximation described satisfactorily the thermal shock resistance of the studied composites. Finally two empirical thermal shock resistances parameters which correlated adequately these behaviours were proposed.*



## V. Prólogo

La resistencia al choque térmico junto con la resistencia mecánica y la degradación química de los materiales cerámicos son algunas de las capacidades que un artefacto debe poseer con el objetivo de cumplir con su función en una actividad específica. En particular, la resistencia al choque térmico de un objeto cerámico es su capacidad para soportar cambios bruscos de temperatura, tanto en calentamiento como en enfriamiento, e indudablemente es limitante para la aplicación de los objetos cerámicos en la cocción de alimentos desde el comienzo de la fabricación de objetos cerámicos utilitarios. Por lo cual es, sin lugar a dudas, uno de los desafíos tecnológicos más antiguos a los que se ha enfrentado el hombre.

La resistencia al choque térmico sigue siendo en la actualidad uno de los campos de estudio de gran importancia en la ciencia de los materiales cerámicos, que aborda no solo los materiales cerámicos tradicionales (como la porcelana, la loza, la cerámica roja o los refractarios silicoaluminosos) sino que también atañe a los llamados “fine ceramics” o “cerámicos de avanzada”, y dentro de éstos, tanto a los cerámicos funcionales como a los estructurales; y sobre todo a los materiales refractarios utilizados en industrias de alta temperatura como la siderurgia o la industria del vidrio. Cabe destacar que por el alto grado de tecnología y especificidad de estos refractarios habría que definirlos, en algunos casos, más como pertenecientes al segundo grupo antes descrito.

Existen algunos modelos teóricos clásicos de la resistencia al choque térmico de sólidos frágiles y gran variedad de ensayos normalizados para el ensayo de este comportamiento con éstos se ha logrado un entendimiento parcial de los mecanismos de fractura térmica y las propiedades intervinientes. El objetivo principal del presente trabajo de tesis consiste en aportar en estos aspectos de la ciencia de los materiales en general, y en particular para una familia de materiales (dentro de los cuales algunos no habían sido reportados) de importantes aplicaciones industriales.

Por más que el presente trabajo no los aborda directamente me interesa describir aquí otros usos o procesos en los cuales los objetos cerámicos son sujetos a cambios bruscos de temperatura: el sacar una muestra cerámica del horno al rojo ha sido una práctica habitual en la alfarería tradicional para comprobar la evolución de la cocción y la maduración de un vidriado. Asimismo, el método de quenching es ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales para la evaluación de la cinética de las transformaciones físicas y químicas en estado sólido de procesos que suceden a altas temperaturas.

Por último, me interesa en este momento destacar una tercera situación en la cual la resistencia a los cambios bruscos de temperatura de un objeto cerámico es de interés para el productor cerámico: el cambio brusco de temperatura como medio de producción y expresión. El procedimiento de “sacar el rojo” como medio de producción nos conduce a Japón, una acción que allí se denomina “*hikidashi*”, y que ha trascendido al mundo occidental desde los escritos de Bernard Leach [Leach 1940] a través del conocimiento de las prestigiosas cerámicas Raku.

*Hikidashi* (sacar al rojo) es bastante más que una técnica; es una acción, un método y también un modo de entender la cerámica. Supone “Un retorno consciente al directo y primitivo tratamiento de la materia” [Leach 1940] desde una reflexión que, sin duda, ha ampliado las fronteras del Arte.

Hay muchos modos de entender la cerámica, muchas aptitudes que se pueden aprender, diversos caminos que recorrer en su comfortable compañía. Elegir un método, u otro, se supone que ha de tener bastante que ver con los gustos o la personalidad de cada uno. La cerámica *Raku*, pertenece a una familia de ceramistas cuya herencia permanece viva en su actual sucesor: *Kichizaemon Raku XV* (Kyoto, 1949 y autor de la pieza que se muestra en la

tapa de la tesis). Los ceramistas *Raku*, desde el siglo XVI, ininterrumpidamente, han realizado (a mano) utensilios para la ceremonia del té (*chanoyu*) bajo la filosofía Zen: preparando la arcilla para las generaciones venideras, elaborando sus propios esmaltes, recogiendo y preservando la tradición y al mismo tiempo afrontando el reto de incorporar un avance, durante el tiempo que le toca vivir. [Sarmiento 1998].

Los productores de cerámica occidentales han mirado con admiración y como ejemplo la cerámica oriental desde los tiempos de Marco Polo [Queiroz 2005]. En este sentido, se desarrolló una cerámica occidental de baja temperatura inspirada en el *Raku* japonés cuya práctica alcanzó popularidad iniciados los años sesenta del siglo XX, cuando el ceramista americano Paul Soldner, estimulado por la lectura del Manual del Alfarero de Bernard Leach [Leach 1940], comenzó a experimentar con cocciones de baja temperatura y extrayendo las piezas incandescentes (al “*rojo vivo*” del horno) para posteriormente someterlas a diversos tratamientos con humo. En la Argentina, esta técnica tiene gran popularidad desde finales de los setenta y principios de los ochenta [de Carli 1998],

Esta nueva cerámica de baja temperatura, influenciada o inspirada por el *Raku* japonés, y que en otras ocasiones se la ha denominado “*Rakú occidental*”, ciertamente ha supuesto importantes cambios en el modo de entender la cerámica artística en occidente.

Mi instrucción como ceramista en el ámbito formal ha comenzado en la Escuela Municipal de Cerámica de Berazategui, seguida de una carrera de grado en Química con orientación Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (FCE-UNLP) con la firme convicción de aprender la visión contemporánea de la Ciencia, de los procesos y transformaciones que lleva adelante el ceramista durante su quehacer. Mi formación culmina con el presente doctorado en ciencias de la FCE-UNLP, llevado a cabo en el Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC CIC-CONICET La Plata)

Me he dedicado a la cerámica *Raku* casi desde el mismo momento en que comenzó mi camino como ceramista hace quince años. Sumado a esto, durante mi doctorado realicé un viaje de estudios (cuatro meses) al Osaka Municipal Technology Research Institute (OMTRI) de Japón a realizar un curso de postgrado sobre materiales inorgánicos, aprovechando durante mi estadía en este país a participar del Seminario Anual que dicta Kichizaemon *Raku* XV en el *Raku* Museum de Kyoto.

Un proverbio chino dice... *Cuando el alumno esté preparado el maestro aparecerá*. En mi caso, yo no se si estuve preparado pero muchas situaciones se fueron dando de manera favorable en el momento indicado, incluso desde antes de mi viaje a Japón. En su momento aparecieron mis directores, el CETMIC y las becas, que me brindaron la posibilidad de ahondar en un aspecto particular de los comportamientos de los materiales cerámicos con el cual me siento identificado desde hace quince años. Todas estas situaciones me permitieron encontrar muchas de las respuestas a las preguntas que tenía al comenzar mi carrera universitaria, y lo que es mejor, me han incentivado a formularme un sin número de nuevas preguntas. De todas maneras, y para no generar confusión, cabe recordar que el presente trabajo de tesis es para optar por el grado de Doctor en Ciencias de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

**Nicolas M. Rendtorff**

31 de julio de 2009

## VI. Índice

<b>I</b>	<b>Dedicatoria</b> .....	5
<b>II</b>	<b>Agradecimientos</b> .....	7
<b>III</b>	<b>Resumen</b> .....	9
<b>IV</b>	<b>Abstract</b> .....	11
<b>V</b>	<b>Prólogo</b> .....	13
<b>VI</b>	<b>Índice</b> .....	15
	 <b>1<sup>ra</sup> Parte: Introducción y antecedentes</b> .....	19
<b>1</b>	<b>Introducción, objetivos y metodologías utilizadas</b>	
1.1	Introducción.....	21
1.2	Objetivos.....	22
1.3	Metodologías.....	23
<b>2</b>	<b>Antecedentes</b>	
2.1	Materiales del sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	25
2.2	Comportamiento mecánico y de fractura de materiales cerámicos.....	39
2.3	Resistencia al choque térmico y resistencia a la fatiga térmica.....	52
2.4	Estrategias para mejorar la resistencia al choque térmico.....	71
2.5	Últimos antecedentes, avances en el conocimiento de la RCT y la RFT de materiales relacionados al sistema de estudio.	74
<b>3</b>	<b>Materias primas y técnicas de caracterización</b>	
3.1	Materias primas.....	81
3.2	Técnicas experimentales y ensayos realizados a las materias primas.....	81
3.3	Técnicas de caracterización de los materiales.....	85
3.4	Resultados de la caracterización de las materias primas.....	90
3.5	Conclusiones parciales.....	95
<b>4</b>	<b>Método de procesamiento. (Descripción y caracterización)</b>	
4.1	Introducción.....	97
4.2	Acondicionamiento de las materias primas.....	98
4.3	Técnica de conformado por colado.....	99
4.4	Preparación de suspensiones para colado.....	99
4.5	Preparación de las suspensiones para los materiales estudiados.....	100
4.6	Tratamiento térmico principal (Sinterizado) .....	101
4.7	Conclusiones parciales.....	102
<b>5</b>	<b>Ensayo de la resistencia al choque térmico</b>	
5.1	Antecedentes de la evaluación del comportamiento frente al choque térmico de materiales cerámicos.	103

5.2	Ensayo de evaluación de la resistencia al choque térmico (RCT) de materiales cerámicos refractarios.	104
5.3	Ensayo de evaluación de la resistencia a la fatiga térmica (RFT) de materiales cerámicos refractarios.	108
5.4	Conclusiones parciales.....	110
<b>2<sup>da</sup> Parte : Resultados y discusión .....</b>		<b>113</b>
<b>6</b>	<b>Materiales estudiados, introducción y ubicación en el diagrama de fases</b>	<b>115</b>
<b>7</b>	<b>Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de materiales de Zircón.</b>	
7.1	Introducción.....	119
7.2	Resultados y discusión.....	120
7.3	Comportamiento frente al choque térmico del material a base de Zircón (ZO).	122
7.4	Conclusiones parciales.....	125
<b>8</b>	<b>Propiedades y comportamiento frente al choque térmico materiales de Zircón con aditivos.</b>	
8.1	Introducción.....	127
8.2	Resultados y discusión. ....	128
8.3	Comportamiento frente al choque térmico de materiales de Zircón más aditivos	133
8.4	Conclusiones parciales.....	137
<b>9</b>	<b>Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de compositos binarios de Zircón Mullita.</b>	
9.1	Introducción.....	139
9.2	Resultados y discusión.....	140
9.3	Comportamiento frente al choque térmico de materiales de Zircón Mullita.	148
9.4	Conclusiones parciales.....	154
<b>10</b>	<b>Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de compositos de Mullita Zirconia Zircón con matriz de Zircón.</b>	
10.1	Introducción.....	157
10.2	Resultados y discusión.....	158
10.3	Comportamiento frente al choque térmico de materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón con matriz de Zircón.	167
10.4	Conclusiones parciales.....	173
<b>11</b>	<b>Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de compositos de Mullita Zirconia.</b>	
11.1	Introducción.....	175
11.2	Resultados y discusión.....	176
11.3	Comportamiento frente al choque térmico de materiales de Mullita Zirconia.	181
11.4	Conclusiones parciales.....	184

<b>12</b>	<b>Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de composites de Mullita Zirconia Zircón con matriz de Mullita.</b>	
12.1	Introducción.....	187
12.2	Resultados y discusión.....	188
12.3	Comportamiento frente al choque térmico de materiales de Mullita Zirconia Zircón con matriz de Mullita.	195
12.4	Conclusiones parciales.....	200
<b>13</b>	<b>Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de composites. Mullita Zirconia Zircón, rango completo de composiciones y configuraciones microestructurales</b>	
13.1	Introducción.....	201
13.2	Resultados y discusión.....	202
13.3	Comportamiento frente al choque térmico de composites Mullita Zirconia Zircón, rango completo.	216
13.4	Conclusiones parciales.....	224
	<b>3<sup>ra</sup> Parte: Correlaciones y tendencias.....</b>	<b>227</b>
<b>14</b>	<b>Correlación entre: la composición, las propiedades, los parámetros experimentales (RCT y RFT), los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico, y los nuevos parámetros teóricos empíricos de resistencia al choque térmico.</b>	
14.1	Introducción.....	229
14.2	Resultados de las correlaciones y nuevos parámetros empíricos de resistencia al choque térmico.	231
14.3	Conclusiones parciales.....	241
	<b>4<sup>ta</sup> Parte: Conclusiones, referencias y apéndices.....</b>	<b>243</b>
<b>15</b>	<b>Conclusiones generales.....</b>	<b>245</b>
<b>16</b>	<b>Referencias / bibliografía.....</b>	<b>249</b>
<b>17</b>	<b>Apéndices.....</b>	<b>275</b>
17.A	Tarjetas Cristalográficas de las fases cristalinas presentes en los materiales estudiados	277
17.B	Publicaciones incluidas en la tesis.....	281
17.C	Índice de Siglas, letras, parámetros y abreviaturas.....	285
17.D	Graficas de correlación entre los diversos parámetros evaluados en el capítulo 14.	287



## **Primera Parte:**

### **Introducción y antecedentes.**



# Capítulo 1

## Introducción, Objetivos y Metodologías utilizadas.

### 1.1 Introducción

Los cerámicos que cumplen una función principalmente estructural (refractarios) o funcional, constituyen insumos básicos de muchas industrias como la siderúrgica, química, electrónica, etc. Las industrias locales deben tener apoyo constante en cuanto a desarrollar nuevos y mejores materiales que conducen a disminuir costos y lograr competitividad tanto en el plano local como internacional. En este campo las investigaciones deberían estar centradas en establecer la relación procesamiento-estructura-comportamiento de los materiales en cuanto a sus solicitaciones termomecánicas como del medio en que opera.

El desarrollo de materiales compuestos del tipo Cerámica – Cerámica, es decir matriz y partículas dispersas de materiales cerámicos tiene un gran interés tecnológico debido a la capacidad diseño, elección previa de ciertas propiedades y la predicción de comportamientos de un determinado material.

Los materiales del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  donde las fases principales son Mullita, Zirconia y Zircón son de interés tecnológico debido principalmente a sus buenas propiedades térmicas, mecánicas y baja reactividad química. En la actualidad, los materiales basados tanto en Mullita como en Zircón continúan perteneciendo al grupo de principales productos refractarios que se destinan como material de revestimiento de hornos para la industria siderúrgica, del vidrio, y fabricación de fritas cerámicas entre otras aplicaciones. Los materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón están en estudio, principalmente por la incorporación de la  $\text{ZrO}_2$  como fase dispersa debido a su particular comportamiento termomecánico. Si bien la Mullita y el Zircón han sido empleados por años la incorporación de Zirconia es relativamente reciente. Todos estos materiales son refractarios de gran importancia estructural por su estabilidad química y mecánica a alta temperatura [Moore 1991]. En refractarios para usos en la industria del vidrio, es sabido que debido a la presencia del Zirconio se generan por corrosión vidrios de alta viscosidad aumentando notablemente su resistencia a la disolución. Por otra parte, materiales de alta resistencia al choque térmico son necesarios para este tipo de sollicitación que se requiere en los alimentadores ("*feeders*") de los hornos de vidrio (tubos, anillos, agitadores, etc.).

La incorporación de Zirconia o Zircón a refractarios basados en Mullita como segunda y/o terceras fases mejora notablemente muchas propiedades termomecánicas comparados con el

comportamiento de la Mullita, que es bien conocido como material refractario [Hamidouche 2003]. En particular, los cerámicos de Mullita Zirconia se destacan por su alta tenacidad a la fractura debido a los mecanismos de mejora de la tenacidad. A partir del diseño microestructural y el mecanismo de “tenacidad por transformación” en particular. [Claussen 1980] [Zender 1990] [Deschamps 1991] [Kapuri 1996].

No obstante un comportamiento que limita el uso de este tipo de materiales es la resistencia al choque térmico. Los mecanismos de fractura y los factores que la influyen no han sido resueltos por completo, esto se demuestra con el gran volumen de publicaciones al respecto. Las teorías y modelos clásicos de resistencia a los choques térmicos de materiales frágiles o cuasi frágiles, que hoy en día se siguen utilizando tienen más de 50 años en algunos casos [Kingery 1955]. Estos modelos son simples y basados en suposiciones no siempre válidas pero se usan a modo de referencia. Debido a la complejidad y cantidad de factores que lo influyen es indispensable el ensayo experimental de este comportamiento. Con respecto al comportamiento frente al choque térmico de los materiales refractarios, algunos autores señalan que una excelente resistencia al choque térmico se logra con materiales que posean baja conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y bajo módulo de elasticidad. Otros han establecido que la resistencia al choque térmico se relaciona con la iniciación de fisuras y la propagación de éstas que están asociadas a las propiedades físicas del material [Kingery 1955] [Nakayama 1966] [Hasselmann 1969 A] [Larson 1975] [Cotterel 1995] [Zhou 2005]. Durante el choque térmico debido a la transferencia de calor y diferencias de coeficientes de dilatación térmica de las fases presentes se generan tensiones térmicas que propician la aparición de fisuras. La incorporación de la Zirconia y el control de la transformación  $m \rightarrow t$  (1100 °C) asociada a un cambio de volumen importante, conducen a un material con tensiones y/o micro-grietas que puede aumentar la resistencia al choque térmico [Kelly 2002] [Aksel 2003].

Estos materiales son sistemas complejos, con propiedades y comportamientos que dependerán de muchos factores asociados al proceso de elaboración. Así que como primera aproximación a la racionalización de los mismos será necesario mantener la mayoría de los factores conocidos invariantes y modificar solo algunos de manera controlada.

## 1.2 Objetivos

El presente trabajo de tesis posee los siguientes objetivos que han sido agrupados en dos categorías en función de su importancia o relevancia.

### 1.2.1 Objetivos generales

- Obtener materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón a partir de materias primas comerciales, sinterizando cuerpos conformados por el método de colado de suspensiones acuosas concentradas en moldes de yeso.
- Caracterizar los materiales obtenidos desde el punto de vista de sus propiedades texturales, microestructurales, mecánicas y de fractura.
- Mejorar el comportamiento termomecánico en general y en particular la resistencia al choque térmico (RCT) y la resistencia a la fatiga térmica (RFT) de estos materiales.

### 1.2.2 Objetivos particulares

- Poner a punto una técnica de evaluación de RCT y de RFT con buena repetitividad y buena representatividad a partir de una técnica no destructiva de ensayo de constantes elásticas de un cuerpo.
- Estudiar las transformaciones químicas y cristalquímicas de las fases presentes en los

materiales.

- Estudiar la sinterabilidad de estos materiales.
- Racionalizar los principales parámetros del procesamiento con la microestructura obtenida.
- Relacionar los principales parámetros del procesamiento con la RCT y la RFT.
- Calcular los valores de parámetros clásicos teóricos de RCT. Proponer parámetros teóricos, aunque empíricos que predigan satisfactoriamente estos comportamientos para los materiales estudiados.
- Intentar describir el mecanismo de fractura térmica que sufren estos materiales y conocer la etapa que los controla.
- Corroborar que los granos comerciales de Mullita Zirconia obtenidos por electrofusión son una fuente económica y efectiva de introducir Zirconia monoclinica en un material refractario. Y que son una vía sencilla para obtener composites de Mullita Zirconia y de Mullita Zirconia Zircón.

### 1.3 Metodología

Sintéticamente la metodología de estudio consistió en la elaboración de una cierta cantidad de composites de distintas composiciones, pertenecientes al sistema de estudio, seguida de una caracterización lo mas exhaustiva posible. Se evaluaron sus propiedades estructurales, texturales, mecánicas, de fractura y su comportamiento frente al choque térmico, luego se calcularon parámetros teóricos de resistencia al choque térmico. Posteriormente se correlacionaron las distintas variables de procesamiento con las propiedades y características de los composites. Por último se propusieron nuevos parámetros empíricos de resistencia al choque térmico.

Desde el inicio, en esta investigación se contempló el uso de materias primas comerciales y que el tamaño de las piezas preparadas fueran tales que permitieran detectar muchos de los problemas que surgen durante el cambio de escala a futuro y tener las herramientas para optimizar y predecir el comportamiento de los materiales producidos a escala industrial.

Los materiales en estudio tienen una alta componente tecnológica, siendo sin embargo muchas de las materias primas *commodities*, esto hace muy valiosa la investigación que tendrá sin duda posibilidades ciertas de transferencia.

La técnica de procesamiento empleada fue el conformado por colado en moldes de yeso y la sinterización directa.

Las materias primas fueron caracterizadas mediante Análisis químico, distribución de tamaño de partícula, difracción de Rayos X (DRX) y el método de refinamiento estructural de Rietveld.

La caracterización física de los materiales se realizó mediante la evaluación de: densidades, porosidades y dilatometría.

La caracterización de las fases cristalinas y microestructura mediante DRX, MEB, EDAX y el método de Rietveld.

Se estudiaron y evaluaron sus propiedades mecánicas, elásticas, termomecánicas y de fractura de todos los composites elaborados.

Por último, el estudio del comportamiento frente al choque térmico se realizó tanto frente a la severidad de los mismos (RCT) como frente a sucesivos ciclos, es decir la resistencia a la fatiga térmica (RFT). Estos comportamientos fueron correlacionados con los distintos parámetros teóricos de la literatura. Para cumplir con éstos objetivos hubo que poner a punto procedimientos para el estudio del comportamiento frente al choque térmico y a la fatiga térmica de materiales cerámicos densos. Se propusieron parámetros experimentales de resistencia al choque térmico (RCT) y a la fatiga térmica (RFT) que han resultado útiles para la correlación entre los resultados experimentales y teóricos.

Como ya se mencionó la resistencia al choque térmico es el comportamiento fundamental que concierne al presente trabajo de tesis y excede a esta sección. En el capítulo 2 se presenta una exhaustiva descripción de este comportamiento, desde el punto de vista de su evaluación experimental, como también se abordan los modelos teóricos de la resistencia al choque térmico de sólidos frágiles.

El módulo de elasticidad es protagonista también del presente trabajo de tesis, ya que es la propiedad macroscópica de los materiales estudiados que servirá como indicador de la degradación de su microestructura debida a los choques térmicos. Esto justifica la extensión de la revisión del comportamiento mecánico de los materiales cerámicos refractarios. Asimismo la técnica utilizada para la evaluación de la constante elástica en el presente trabajo de tesis, la excitación por impulso, es novedosa para nuestro medio y su puesta a punto y aplicación al estudio de la resistencia al choque térmico y a la fatiga térmica de materiales refractarios es uno de los aportes más importantes de este trabajo.

La tenacidad y la energía superficial de iniciación de fractura serán descritas ampliamente (capítulo 2), debido a que también son técnicas y métodos poco difundidos en nuestro medio y han demostrado ser eficaces en la caracterización de los materiales estudiados en la presente tesis.

La cuantificación de las fases cristalinas presentes en los materiales estudiados fue realizada mediante el método de refinamiento del espectro de difracción de rayos X conocido como el método de Rietveld, que ha demostrado ser una herramienta de gran importancia en el presente trabajo y se explica en el capítulo 3. El resto de las propiedades y comportamientos son descritos someramente en la sección 3.3 o simplemente referenciados, ya que una descripción más profunda extendería demasiado la introducción teórica de esta tesis ya que son ampliamente conocidos y utilizados. Aunque serán detallados en el capítulo 3 donde se incluyen los procedimientos experimentales utilizados para caracterizar los materiales estudiados en el presente trabajo de tesis.

La descripción más completa de estas propiedades y/o comportamientos se puede encontrar en la bibliografía básica de ciencia e ingeniería de los materiales en general o de los materiales cerámicos en particular o en las normas citadas en el cuadro de la sección 2.2.

## Capítulo 2

### Antecedentes

#### 2.1 Materiales Cerámicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (ASZ).

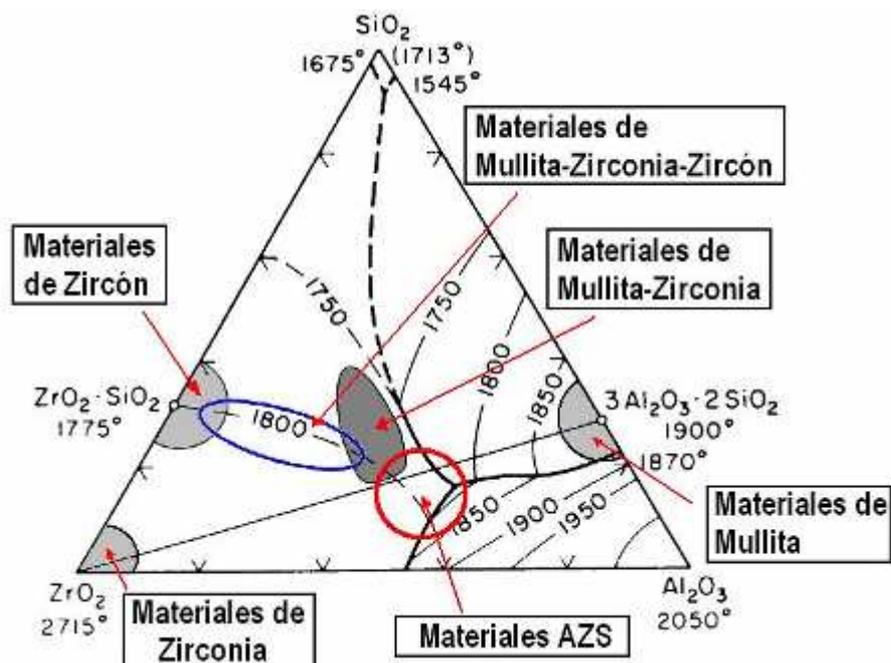


Figura 2.1: Ubicación de los composites en el diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

#### Las materias primas

##### 2.1.1 Propiedades de los principales materiales del sistema ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ).

Existen numerosos materiales de interés tecnológico pertenecientes al sistema ASZ. En particular en el presente trabajo junto con la Mullita serán descritos los materiales que contengan indefectiblemente a la Zirconia, una descripción detallada de los materiales del sistema binario alúmina-sílice puede ser encontrada en la bibliografía básica de la ciencia

cerámica y extendería demasiado esta introducción.

Las fases y materiales pertenecientes al sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  que se describen a continuación son las utilizadas en los composites que comprenden el presente estudio.

- Mullita
- Zirconia
- Zircón
- Mullita Zirconia
- Mullita Zirconia Zircón
- AZS.

La figura 2.1 muestra la ubicación de estos materiales en el diagrama ternario de equilibrio. Los materiales basados en una de las dos primeras fases serán descritos brevemente, pues en el presente estudio se hará hincapié en los materiales compuestos y en los materiales basados en Zircón, para los cuales si se realizó una reseña bibliográfica importante en términos de los avances hechos hasta la fecha.

### 2.1.1.1 Mullita

La Mullita ha alcanzado gran importancia como material tanto en la cerámica tradicional como en la cerámica fina o de avanzada. Esto es principalmente debido a sus propiedades térmicas y mecánicas [Akhay 1991] [Schneider 2008].

No posee una composición determinada, por el contrario, la Mullita tiene el siguiente rango de composición,  $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ . Con  $0.2 < x < 0.9$  (55-90% mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La figura 2.2 muestra micrografías (MEB) de Mullita natural y Mullita densa, donde en ambos casos se observan los granos aciculares.

La figura 2.3 muestra diversos ejemplos de productos basados en Mullita. La importancia de la Mullita a nivel científico y tecnológico puede ser explicada por lo siguiente:

- Su alta estabilidad térmica y sus propiedades favorables como baja expansión térmica y conductividad, alta resistencia al *creep* y estabilidad frente a la corrosión, junto con una buena resistencia mecánica y tenacidad a la fractura. (ver tabla 2.1).
- El hecho que las materias primas para su formación (bauxitas, cuarzo, arcillas, silimanita, andalucita, etc....) están disponibles en la corteza terrestre, sumado a que las arcillas permiten diversos procesos de conformado de piezas para lograr formas y estructuras variadas.
- El amplio rango de relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .
- La capacidad de incorporar otros cationes a su estructura.

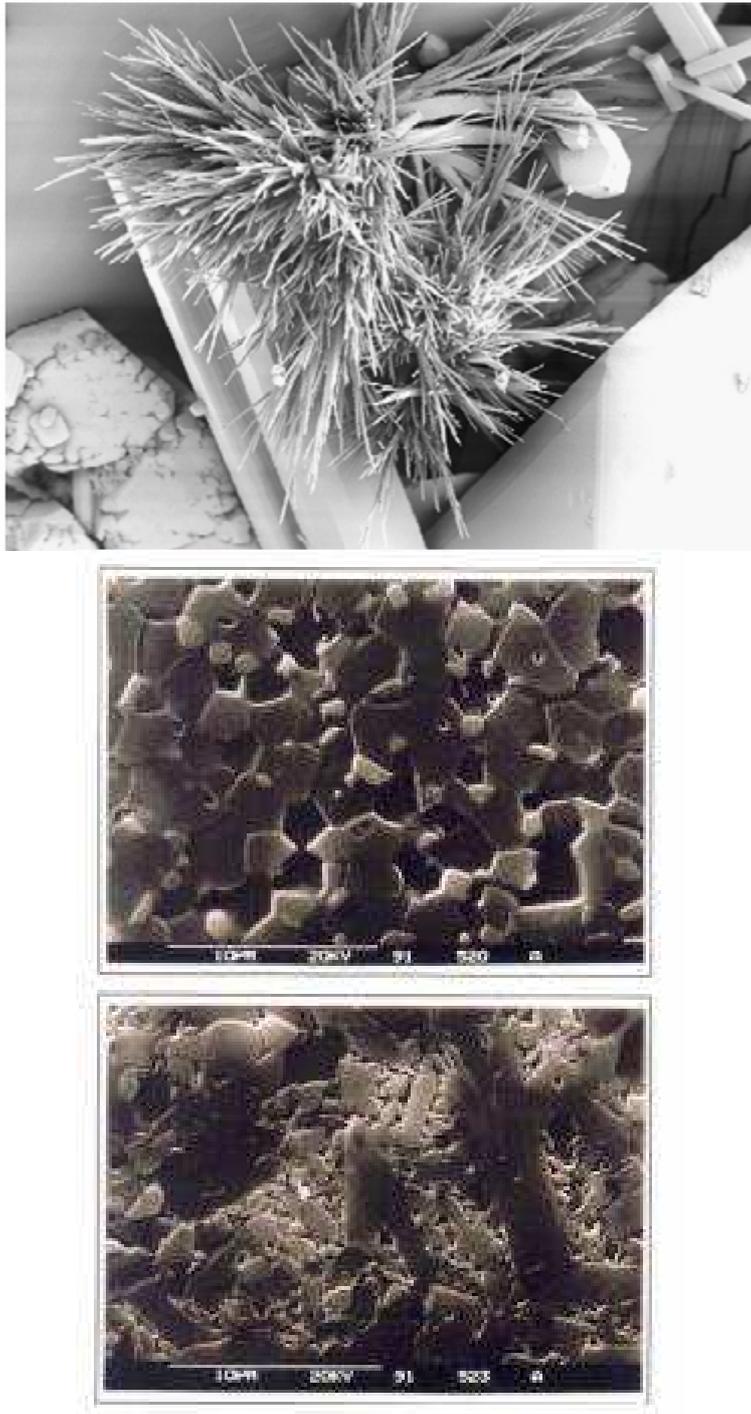


Figura 2.2: Micrografía (MEB) de Mullita natural encontrada en piedras volcánicas y de un refractario a base de Mullita.

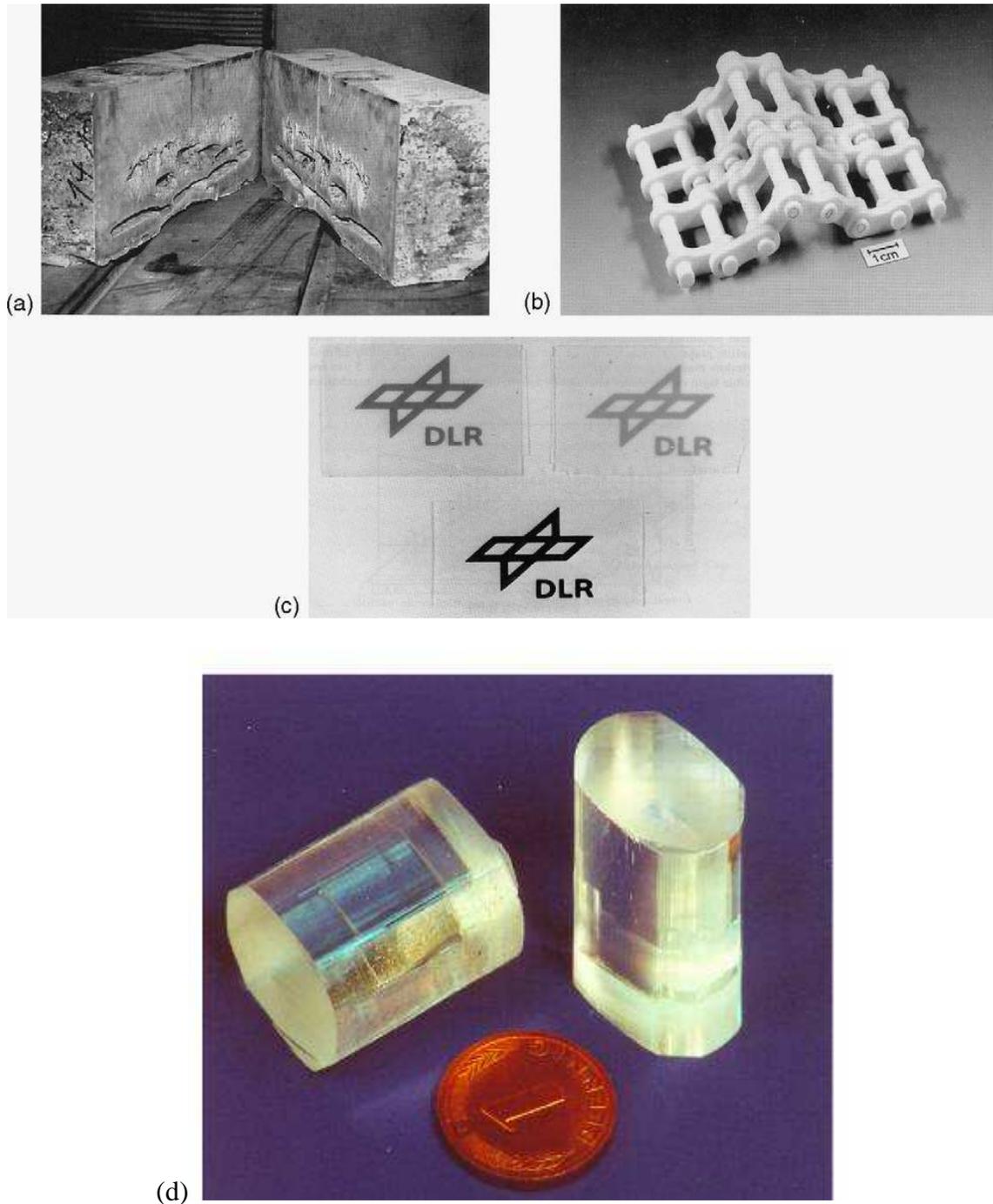


Figura 2.3: (a) Refractario monolítico electrofundido basado de Mullita, (b) cinta transportadora de Mullita sinterizada, (c) Mullita transparente para ventanas de hornos. (d) Monocristal de Mullita.

En la tabla 2.1 se comparan los valores de algunas propiedades de Mullita con otras fases refractarias tradicionales.

Tabla 2.1: Propiedades de materiales refractarios típicos.

Material	$\alpha$ - Alúmina	Zirconia	Zircón	Mullita
Composición	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	$\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$
Punto de Fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	2050	2600	1600	$\approx 1830$
Densidad ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	3,96	5,60	4,56	$\approx 3,2$
Coefficiente de expansión térmica ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	8	10	5	$\approx 4,5$
Coefficiente de conductividad térmica ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) ( $\text{Kcal. m}^{-1}\text{h}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	15,0	5,5	5,3	9,0
Resistencia mecánica (MPa)	500	200	200-300	$\approx 200$
Tenacidad a la Fractura $K_{\text{IC}}$ ( $\text{MPa. m}^{1/2}$ )	$\approx 4,5$	2-4	2,0-2,5	$\approx 2,5$

Básicamente se puede clasificar a los cerámicos policristalinos de Mullita en:

1. Cerámicos monolíticos de Mullita.
2. Cerámicos multifásicos con Mullita.
3. Cerámicos compuestos con Mullita como matriz.

Los cerámicos monolíticos de Mullita han sido utilizados ampliamente: tanto en cerámica tradicional como cerámicos de avanzada. Las aplicaciones específicas consisten en: vajilla, porcelana, cerámicas para la construcción, materiales refractarios, sustrato para convertidores catalíticos, electrónica, etc.

Varios tipos de Mullita, dependiendo de su vía de procesamiento o síntesis se han descrito como relevantes para los materiales cerámicos:

- Mullitas sinterizadas: Producidas a partir de tratamientos térmicos de materias primas, esencialmente vía reacciones químicas en estado sólido. En general tienden a tener relaciones estequiométricas. (3/2)
- Mullitas Fundidas: Producidas a partir de cristalización de fundidos de aluminosilicatos. Tienden a ser ricas en alúmina cercanas a la composición 2/1.
- Mullitas químicas: Producidas a partir de tratamientos térmicos de precursores orgánicos e inorgánicos. La composición de éstas depende fuertemente de los materiales de partida y del tratamiento térmico en si, incluso se ha llegado a composiciones con altísimo contenido de alúmina ( $x > 0.8$ ) [Schneider 2008].

### 2.1.1.2 Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ )

La Zirconia y el Zircón son materias primas cerámicas conocidas cuyos productos pertenecen a varias de las ramas de la industria cerámica [Hoggard 1990] [Somiya 1999] tales como cerámica electrónica, cerámica tradicional así como sanitaria, revestimientos, cerámica dental [Denry 2008] y esmaltes, además de tener un rol importante en los cerámicos refractarios. Este último campo de aplicaciones es el que concierne al presente trabajo.

Otras aplicaciones que se destacan son: moblaje de horno, herramientas de corte y para

tratamientos superficiales (pulido y/o desbaste), tubos calefactores y sensores de oxígeno. Estos materiales se han usado en la industria cerámica desde hace más de 90 años [Nature 1917] [Strelets 1963]. Las primeras aplicaciones fueron para crisoles de fundición de metales, y eran aplicados en condiciones donde la Alúmina y la Magnesita no podían ser utilizadas debido a las altas temperaturas.

La tendencia a la fundición continua de acero ha demandado refractarios que soporten condiciones térmicas y mecánicas más importantes por tiempos más prolongados. Lo mismo sucede con el proceso de conformado de vidrio que se realiza en forma continua a mediana y grandes escalas.

Se han realizado una gran cantidad de investigaciones sobre materiales de Zirconia y como resultado se han podido correlacionar las propiedades termo-mecánicas con los óxidos estabilizantes.

La industria cerámica recurre a materiales de Zirconia estabilizada principalmente por encima de los 2000°C debido a los requerimientos de propiedades tanto mecánicas como químicas.

La relevancia de la Zirconia como material de estudio y desarrollo a principio de los años ochenta se ve claramente reflejado en las tres conferencias internacionales exclusivas para la Zirconia realizadas en los años 1980, 1983 y 1986, en las ciudades de Cleveland, Stuttgart y Tokyo, en las cuales se presentaron casi 200 trabajos en cada una por representantes de los países más importantes en términos científico-tecnológicos. [STZ 1981] [STZ 1983] [STZ 1986]. En la actualidad el interés en el ámbito científico/tecnológico por los materiales basados en Zirconia es importante lo que se observa claramente en la figura 2.4 donde se grafica tanto el número de publicaciones (puntos) como el número de revisiones sobre el tema en todos los campos de la investigación científico tecnológica. Actualmente se publican más de mil artículos al año y más de 15 artículos de revisión sobre diversos tópicos que conciernen a materiales de Zirconia. (www.scopus.com), demostrando que los avances logrados en el presente estudio pertenecen a un universo de estudio en plena vigencia y de muy amplio espectro.

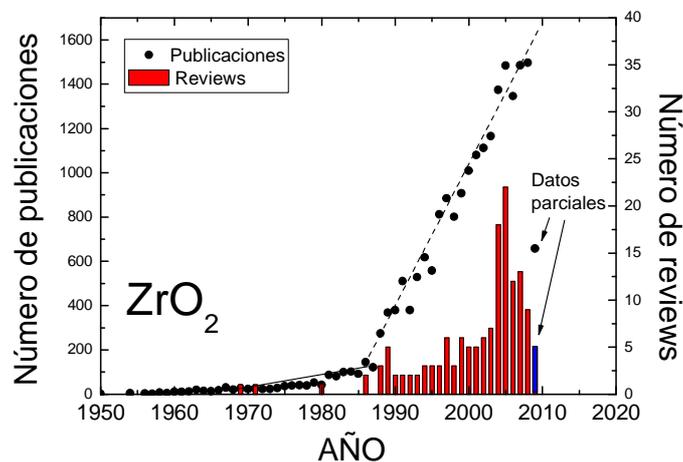


Figura 2.4: Número de publicaciones y reviews con Zirconia como palabra clave desde 1950.

### 2.1.1.2.1 La transformación de fase de la Zirconia

La Zirconia ( $ZrO_2$ ) se encuentra en el mineral natural Baddeleyita con 1-1,5 % de óxido de Hafnio como impureza y se extrae del silicato simple ( $ZrSiO_4$ ), el Zircón.

La Baddeleyita monoclinica se encuentra como subproducto en los yacimientos de Cobre y Uranio en Sudáfrica; y de las arenas de Zircón, que se encuentran en yacimientos de Australia y Brasil.

Aunque existe una cuarta fase a altas presiones de simetría ortorrómbica [Lenz 1982] la Zirconia existe en tres fases (figura 2.5): monoclinica, tetragonal y cúbica, con un punto final de fusión de 2680°C.

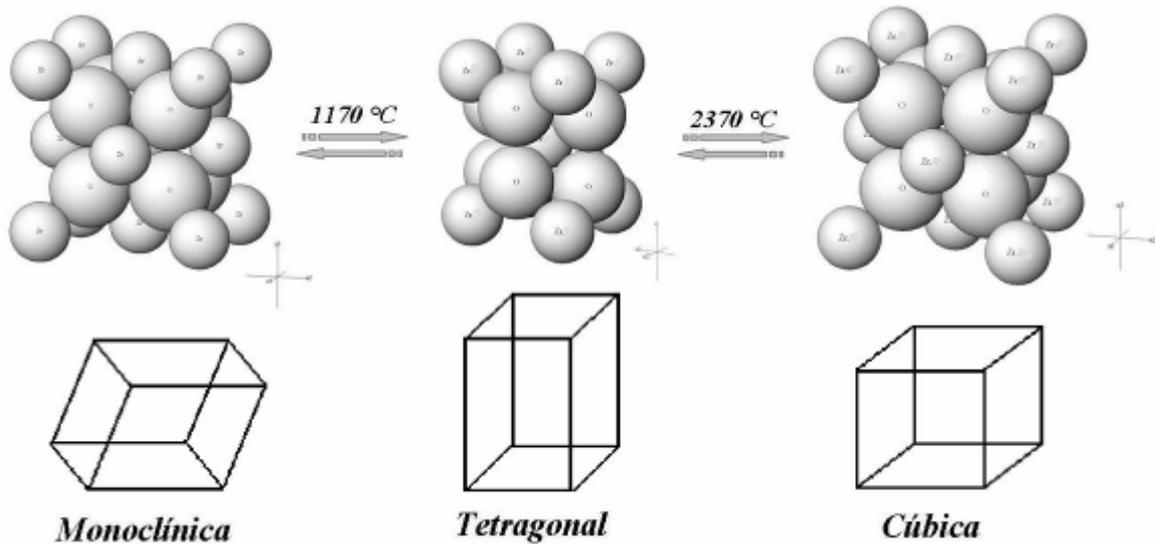


Figura 2.5: Estructuras cristalinas de la Zirconia.

La transformación m-t es acompañada por un cambio de volumen de un 3%. Es una transformación sin difusión que ocurre en un rango de temperatura y tiene un ciclo de histéresis con la temperatura entre el calentamiento y el enfriamiento. Durante este proceso aparecen tensiones que tienen como consecuencias micro fisuras si estas tensiones no son compensadas por deformación plástica de la matriz. Esta es la razón por la que no es posible fabricar piezas sólo de Zirconia monoclinica. No obstante, esta situación es favorable en otras situaciones como el “*microstructural toughening*” o mejora de tenacidad y otras propiedades mecánicas y comportamientos como la resistencia al choque térmico. [Garvie 1975] [Evans 1980] [Yamamoto 1992] [Deville 2004 A] [Deville 2004 B] [Deville 2004 C].

#### 2.1.1.2.2 Estructuras cristalinas

(La información cristalográfica completa se encuentra en el apéndice A al final de la tesis).

- **Cúbica**, esta fase es estable por encima de los 2370°C y hasta el punto de fusión ( $2680 \pm 15^\circ\text{C}$ ) y fue detectada por DRX a alta temperatura. Tiene una estructura del tipo fluorita con cada Zr en coordinación 8 y cada oxígeno coordinación 4 (tetraédrica).
- **Tetragonal**, es estable entre 1170°C y 2370°C. El Zr tiene coordinación 8: pero 4 a 0.2455 nm y 4 a 0.2065 nm.
- **Monoclinica**, es estable por debajo de los 1170°C, tiene una coordinación 7 del Zr con distintos ángulos y distancias de enlace Zr-O. Organizados en capas de triángulos y tetraedros, donde el Zr está en capas paralelas al plano (100), la distancia entre las capas tiene dos valores típicos.

#### 2.1.1.2.3 Estabilización de la Zirconia

La elección del aditivo adecuado para la Zirconia permite evitar esta transformación y mantener la fase en estado cúbico o tetragonal de forma metaestable a temperaturas bajas incluso a temperatura ambiente. Se conocen varios tipos de estabilizantes (Ce, Ca, Mg, Y, etc).

Dependiendo de la cantidad de estabilizantes e historia térmica, tendremos estabilización parcial o total (PSZ – FSZ). Las primeras son una mezcla de distintas fases y poseen un ciclo de histéresis menor que el de la Zirconia pura. Los FSZ consisten sólo de fases tetragonales o cúbicas, no exhibiran ciclo de histéresis, y tendrán una dilatación térmica lineal. Los comportamientos dilatométricos de los distintos tipos desde Zirconia se esquematizan en la figura 2.6

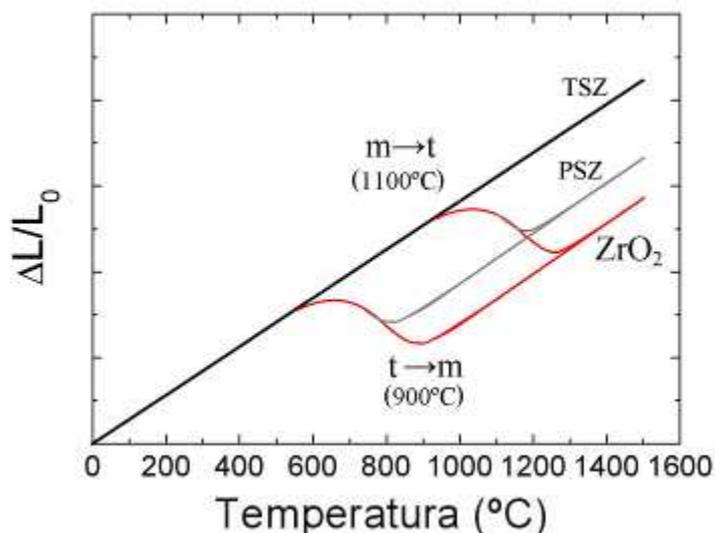


Figura 2.6: Esquema de las curvas dilatométricas de la Zirconia y la Zirconia estabilizada.

#### 2.1.1.2.4 Zirconia parcialmente estabilizada y Zirconia totalmente estabilizada (PSZ y TZS).

Tabla 2.2: Propiedades típicas de materiales manufacturados con Zirconia.

Propiedad	PSZ			TSZ
	3% CaO	3% MgO	3% $\text{Y}_2\text{O}_3$	8% $\text{Y}_2\text{O}_3$
Resistencia al choque térmico	Bueno	-	-	Muy Bueno
Desgaste	Medio	Muy Bueno	Muy Bueno	Bueno
Erosión	Muy Bueno	Bueno	Muy Bueno	Malo
Corrosión	Muy Bueno	Bueno	Muy Bueno	Malo
Conductividad iónica	Bueno	Media	Bueno	Muy Bueno
Costo	Bajo	Bajo	Alto	Alto
Aplicaciones	Crisoles Cajas para coccion Revestimientos de horno	Materiales de dispersión-ymolienda Crisoles, tubos anillos, etc.	Materiales de dispersión y molienda Pistones de alta presión Bolas, etc.	Tubos especiales Sensores de oxigeno.

La incorporación de los óxidos estabilizantes ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y otras tierras raras) a la estructura de la Zirconia causa un decrecimiento en las temperaturas de transición de fase, monoclinica a tetragonal y tetragonal cúbica. Los diagramas de fases binarios de estos compuestos con la  $\text{ZrO}_2$  indican la existencia de mezclas de  $\text{ZrO}_2$  en dos fases posibles (m-t o t-c) cuando: el dopante se encuentra en una concentración por debajo de la necesaria para la

estabilización completa o cuando la Zirconia totalmente estabilizada (TSZ) se trata térmicamente en condiciones apropiadas de tiempo y temperatura. Si la estabilización es parcial se las denomina (PSZ).

La adición de dopantes no sólo reduce las temperaturas de transición sino que también cambia la dilatación térmica de los materiales, tanto lineal como volumétrica. Esto mejora en principio algunas propiedades mecánicas y la resistencia al choque térmico. Algunas propiedades de los distintos materiales de Zirconia procesados con diversos dopantes se muestran en la tabla 2.2.

### 2.1.1.2.5 Zirconia como fase dispersa

En los refractarios tradicionales se logra cierto grado de resistencia al choque térmico a expensas del deterioro de las propiedades mecánicas y de resistencia al ataque químico introduciendo poros, lo cual en algunos casos imposibilita su aplicación.

Esta situación es mejorada con el agregado de Zirconia monoclinica [Hamidouche 2003] en cantidades y tamaño adecuado en la matriz indicada. Es posible hoy en día, diseñar materiales refractarios densos, fuertes, resistentes a los ataques de metales o vidrios fundidos, y además con una muy buena resistencia al choque térmico. Las condiciones de procesamiento, tales como tamaño, distribución y proporción de Zirconia, actualmente son tema de investigación tecnológica.

El agregado de Zirconia, inhibe la propagación de las grietas debidas al choque térmico por varios procesos o mecanismos.

Posiblemente si la dilatación térmica de la fase dispersa y la matriz son diferentes (“*mismatch*”) se generarán pequeñas microgrietas paralelas a los bordes de grano tal como se esquematiza en la figura 2.7. Estas grietas serán sumideros de tensiones u esfuerzos termomecánicos que mejorarán el comportamiento del material.

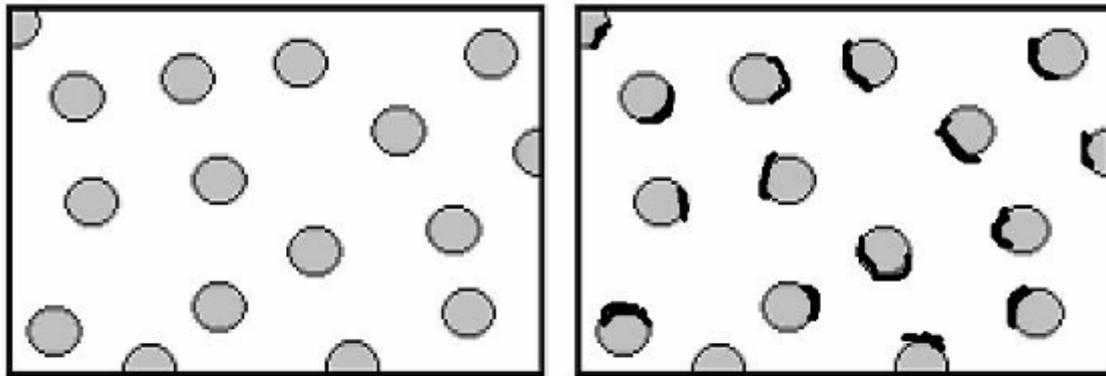


Figura 2.7: Esquema de las microgrietas formadas como consecuencia de la diferencia en la dilatación entre la matriz y la fase dispersa.

Un segundo proceso o mecanismo es el “*transformation toughening*” que será descrito en la sección 2.2.2. donde la transformación martensítica del grano de Zirconia tetragonal actúa como limitante de la propagación de las grietas o las tensiones.

Un tercer proceso, la deflexión, es causado por la presencia de los granos de Zirconia, que hacen más intrincado el camino de la grieta o fisura. En consecuencia, el material mantiene un alto grado de su integridad microestructural y sus propiedades macroscópicas. Así, se puede obtener un material denso, con porosidad menor al 2%, con una dureza 600% mayor al material poroso (150MPa), con un  $K_{IC}$  del doble y resistente a choques térmicos muy severos [Stephen 1996].

Un cuarto mecanismo llamado “*microcracking*”, y está asociado a las micro-fisuras que se forman perpendiculares a los bordes de granos de la Zirconia consecuencia del cambio de volumen de la misma durante la transformación t-m que sufre durante el procesamiento. La figura 2.8 esquematiza esas microgrietas que se diferencian de las esquematizadas en la figura 2.7. Una más extensa descripción de los mecanismos de mejora de la tenacidad en materiales cerámicos se realizará en la sección 2.2.2.

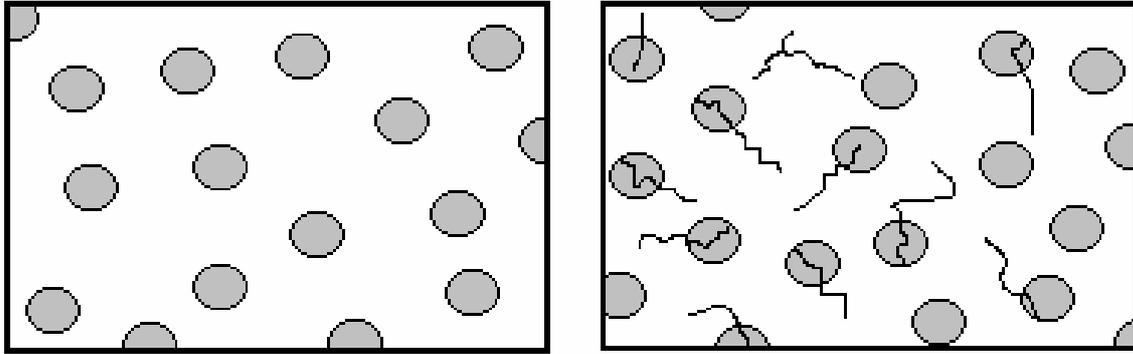


Figura 2.8: Esquema de las microgrietas formadas como consecuencia de la transformación martensítica de las partículas de Zirconia durante el procesamiento.

### 2.1.1.3 El Zircón

El Zircón ( $ZrSiO_4$ ) es un mineral interesante e importante desde numerosos puntos de vista [Carnegie 2008]. Los materiales a base de Zircón son utilizados donde son requeridas resistencia mecánica y durabilidad química junto con resistencia a altas temperaturas. Poseen las más diversas aplicaciones [Ryshkewitch 1985] [Adams 1989] [Tour 2007]. Por ejemplo la aplicación para contenedor de residuos radioactivos [Ewing 2007] u otras aplicaciones estructurales [Singh 1990] [Mori 1992] [Kondih 1993] [Singh 1995]. Es bien sabido que los cerámicos de Zircón son materiales refractarios a altas temperaturas con propiedades atractivas como baja conductividad térmica, baja expansión térmica, estabilidad química, y resistencia a la corrosión. Estos materiales se emplean además por tener una moderada resistencia a los gradientes bruscos de temperatura, es decir, al choque térmico. [Milenkova 1986] Aunque en algunas aplicaciones su resistencia al choque térmico es un comportamiento limitante [Alekseeva 1970].

Son de amplia utilización en la industria del vidrio y del acero [Karklit 1969] [Busby 1985] [Kato 1986] [Endo 1990] [Zanoli 1991] [Duvierre 1993] [Nelson 1997] [Ahkatar 2001] especialmente porque los cerámicos de Zircón puro no tienen ninguna transformación estructural importante por debajo de los  $1700^{\circ}C$ , temperatura a la que se disocia en sílice y zirconia, aunque esta temperatura de descomposición baja con la presencia de impurezas o de otras fases cristalinas. Los materiales de Zircón tienen aplicaciones estructurales ya que retiene su resistencia a la flexión a temperatura ambiente hasta los  $1200-1400^{\circ}C$ . [Milenkova 1986] [Everett 1989] [Mori 1989] [Mori 1992] [Singh 1995] [Shi 1997] [Carbonneau 1997] [Awaad 2003]. La resistencia a la corrosión de estos materiales es alta especialmente por vidrios con baja cantidad de álcali [Milenkova 1986].

Se han obtenido materiales densos a base de Zircón por diversas vías de procesamiento:

1. Prensado [Lee 2008]
2. Colado [Moreno 1991] [Garrido 2001]
3. Prensado en caliente (Hot pressing) [Shi 1998]
4. Sol gel [Veytizou 2002]
5. Por vía hidrotermal amorfa [Itoh 1994]
6. Electrofundición [Carbonneau 1997]
7. SPS [Khor 2003]
8. Mecano química [Puclin 1995]
9. Spray pirolisis [Kanno 1988]
10. Microondas [Ebadzadeh 2008]

El Zircón también ha sido estudiado como matriz de materiales compuestos de distintos tipos, ya sea con partículas dispersas de otras fases cerámicas como con whiskers, fibras o filamentos cerámicos. [Sing 1991] [Kondoh 1993] [Shi 1998] [Hamidouche 2007]. Todos estos intentos han demostrado que es posible mejorar sus propiedades de esta manera. El mecanismo de aumento de la tenacidad es diferente en todos los casos.

Desde hace cuatro décadas se conoce que uno de los comportamientos limitantes de estos materiales es la resistencia al choque térmico [Aleksieva 1970A] [Aleksieva 1970B] [Jin 1998].

La posibilidad de mejorar la resistencia al choque térmico de estos materiales también ha sido estudiada, incluso se han patentado algunos materiales basados en Zircón con contenidos importantes de Zirconia en sus diversas variedades (monoclínica, tetragonal, cúbicas).

La aplicación del Zircón en esmaltes y vidriados cerámicos es extensa, de hecho más del 50% del consumo mundial de Zircón es para aplicaciones como opacificante y/o como pigmento coloreantes, ya que si se los dopa con diversos átomos de transición interna, se logra una gran variedad de colores [Eppler 1970] [Gascon 1970 A] [Gascon 1970 B] [Eppler 1977] [Eppler 1979] [Taraj 1995] [Berry 1999] [Shoyama 1999] [Gair 2000] [Lusar 2001] [Ozel 2007].

También existen estudios de aplicaciones de materiales de Zircón para filtros de motores diesel debido a su gran resistencia a los ataques químicos [Del Pin 2004].

Por otra parte, se ha estudiado Zircón como aditivo de refractarios obteniendo en general mejoras en las propiedades mecánicas y en algunos otros comportamientos [Yu 2005] [Zawrah 2007] [Chen 2007] [Jang 2007] [Zawrah 2007].

Recientemente el Zircón ha sido objeto de estudio por técnicas hiperfinas, como las Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) [Jaeger 2001] [Jaeger 2005] [Rubio 2005] en donde se observa una descripción de corto alcance de la estructura del Zircón cristalino.

#### **2.1.1.4 Materiales compuestos de Mullita Zirconia (MZ)**

Como ya se mencionó antes, tanto la Mullita como la Zirconia son materiales adecuados para aplicaciones como materiales refractarios estructurales, debido a sus propiedades físicas, mecánicas y químicas, disponibilidad y costo. Esto nos hace pensar que un material compuesto formado con estas fases como principales tendrá un buen desempeño como refractario. Es por esto que ha sido objeto de numerosos estudios por más de tres décadas. [Claussen 1983] [Pena 1983] [Prochazka 1983] [Bboch 1985] [Pena 1985] [Melo 1985] [Miranzo 1985] [Zografou 1986] [Joliet 1986] [Claussen 1986] [Holmstrom 1989] [Lutz 1991] [Greca 1991] [Torrecillas 1993] [Koyama 1994] [Kinikoglu 1994] [Kyaw 1995] [Lathabai 1996] [Koyama 1996] [Das 1998] [Khor 1998] [Mazzei 2000] [Das 2000] [Ebadzadeh 2000 A] [Ebadzadeh 2000 B] [Garrido 2001] [Khor 2003] [Ferrari 2003] [Zhao 2003] [Garrido 2004] [Ebadzadeh 2005] [Halder 2005] [Park 2005] [Park 2005] [Rocha 2005]

[Garrido 2006] [Sakar 2006] [Awaad 2006 A] [Awaad 2006 B].

Si bien se encuentran, hoy en día, materiales a base de MZ disponibles comercialmente, resulta válido seguir estudiando sus propiedades y comportamientos, ya que son materiales tan complejos por los numerosos factores que afectan su performance, que los estudios e investigaciones continuarán.

En principio un material a base de MZ tendrá propiedades superiores a las propias de la Mullita, ya que no sólo mejora sus propiedades sino que aumenta la sinterabilidad de la Mullita y retarda el crecimiento de los granos conduciendo a una microestructura más homogénea o uniforme [Prochazka 1983]. Asimismo hay una justificación basada en el diagrama ternario de equilibrio de fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (figura 2.1): el agregado de una segunda fase modifica (disminuye) la temperatura a la que aparecerá la fase vítrea.

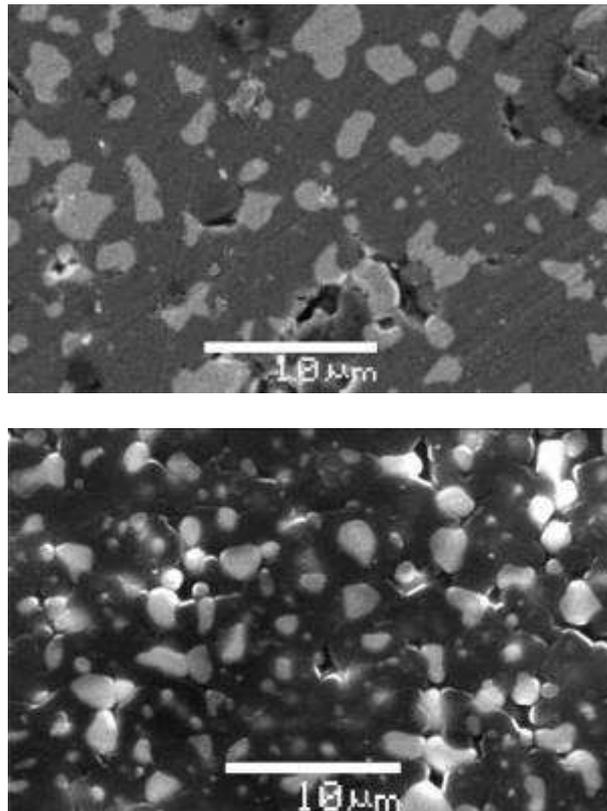


Figura 2.9: Microestructura de composites de Mullita Zirconia (sinterización directa y reacción sinterización)

Los principales métodos de obtención de estos materiales son:

1. La sinterización directa de polvos puros de Mullita y m-Zirconia (Baddeleyita).
2. Reacción sinterización (RS) de Alúmina y Zircón u otras fuentes de óxido de Aluminio. [Torrecillas 1993] [Lathabai 1996] [Koyama 1996] [Koyama 1994]
3. Sol-gel [Ebener 1996] [Tkalec 1998]
4. Infiltración. [Lin 2001]
5. SPS, Spark plasma sintering [Rocha 2005]
6. Por combustión [Zaki 2009]
7. Recristalización [Lin 2001] [Liang 2008] [Tan 2008]
8. Sinterización en microndas [Raabe 2001] [Udayakumar 2002] [Ravi 1998]
9. Semi coloidal [1998 Tkalec] [Maitra 2006]
10. Tape casting [Boch 1991]
11. Sinterización directa de polvos de Mullita – Zirconia obtenidos por electro - fusión de

cantidades estequiométricas de Alúmina y Zircón [Temoche 2007] [Rendtorff 2008].

En el presente trabajo de tesis se siguió el último de los métodos por varias razones:

- A** No existía suficiente información en la bibliografía al respecto.
- B** En la sinterización directa no son esperables reacciones químicas, ya que se trata de fases estables a elevadas temperaturas. Es decir, para obtener composiciones definidas en fases solo hace falta formular adecuadamente.
- C** Es una vía económica para introducir Zirconia en material compuesto.
- D** El polvo de Mullita Zirconia electrofundida, es una materia prima disponible, como commodity, es decir, su disponibilidad es segura, de bajo costo y estable, por lo que los cerámicos procesados a partir de ésta podrán adquirir alto valor agregado.
- E** El polvo de Mullita Zirconia electrofundida, tiene una composición química bien determinada y con baja concentración de impurezas.

La presencia de impurezas y/o aditivos marcará la calidad de los materiales obtenidos independientemente de la vía de procesamiento elegida, ya que tiene consecuencias en las propiedades físicas, químicas, mecánicas, elásticas y en la fractura de estos materiales.

Será de suma importancia el tratamiento térmico de los mismos. Los rangos de temperaturas requeridos para obtener estos materiales fueron siempre superiores a los 1500°C.

Como en todo material la vía de procesamiento elegida también influirá en los resultados, y para de una determinada ruta de procesamiento, los resultados estarán ligados fuertemente a las variables tales como distribución de tamaño de partículas, mezclado, pureza de las materiales primas, tratamiento térmico principal, etc. Como ya se mencionó, existe un amplio volumen de trabajo en diversos métodos de procesamiento.

Ha sido también tema de estudio el aumento de la tenacidad de estos materiales por la presencia de Zirconia Tetragonal. Este mecanismo se describirá más adelante.

Las propiedades de estos materiales en función de la temperatura son de vital importancia para la completa caracterización de los mismos y han sido evaluadas por varios autores [Boch 1985] [Torrecillas 1993] [Kubo 1994] [Deschamps 1991].

Los resultados de estos estudios de las propiedades mecánicas en función de la temperatura han demostrado que, tanto  $\sigma_f$  como E, y  $K_{IC}$  y las energías superficiales de fractura descienden con la temperatura de manera gradual.

Existe una pequeña controversia, ya que algunos autores han medido un leve aumento de las propiedades alrededor de los 900-1100°C que ha sido atribuido a la liberación de tensiones por el ablandamiento de la fase vítrea e incluso a un mecanismo de “toughening” por “bridging” de la misma que traba las grietas existentes por deformación viscosa de la fase amorfa.

A partir de la segunda mitad de la década del 80, se estudió la influencia de la adición una tercera fase cristalina con el objeto de mejorar las propiedades mecánicas y el comportamiento frente al choque térmico de los composites de Mullita Zirconia como se describe en la tabla 2.5.

Tabla 2.5: Efecto de terceras fases en los composites de Mullita Zirconia.

Tercera fase de la MZ	Efecto	Referencia
MgO	Aceleración de la sinterización por fase vítrea, alargamiento de los granos de Mullita	[Pena 1983]
CaO	Aceleración de la sinterización por fase vítrea y alargamiento de los granos de Mullita	[Mira 1985]
TiO <sub>2</sub>	Decrecimiento de la temperatura de sinterización por solución sólida con la ZrO <sub>2</sub>	[Pena 1985]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Decrecimiento de la temperatura de sinterización por solución sólida con la ZrO <sub>2</sub> , microestructura mas homogénea	[Melo 1985]
SrO	Decrecimiento de la temperatura de sinterización por solución sólida con la ZrO <sub>2</sub> , microestructura mas homogénea	[Joli 1986]
CeO <sub>2</sub>	Mejora sinterización y reacción	[Garrido 2004]

### 2.1.1.5 Materiales de Zircón Mullita

Como ya se mencionó las dos fases constituyentes de esta familia de materiales son adecuadas para aplicaciones en materiales refractarios por su alta resistencia química y propiedades mecánicas a elevadas temperaturas.

Estas aplicaciones han sido estudiadas desde el punto de vista básico en años recientes solo en materiales con Mullita como fase cristalina principal y partículas esféricas de Zircón dispersas. Hay dos antecedentes de estudios sobre este composite en particular, es un trabajo de Hamidouche y colaboradores [Hamidouche 2008] el cual fue obtenido por reacción sinterización y un trabajo previo en el cual se muestra una experiencia de este material como refractario [Dagtyareva 1984]. Materiales con una fase mayoritaria de Zircón con Mullita como fase secundaria dispersa no se han reportado previamente al presente trabajo (Apéndice B).

### 2.1.1.6 Materiales de Mullita Zirconia Zircón.

Debido a las razones ya mencionadas, es que estos materiales son potencialmente aptos en las mismas aplicaciones que los anteriores. Ajustando las proporciones de cada una de las fases constituyentes se puede llegar a *diseñar* una determinada propiedad. Materiales compuestos específicos con estas fases han sido objeto de estudio del presente trabajo de tesis, los cuales han sido por primera vez reportados en la literatura. (Apéndice B).

### 2.1.1.7 Refracarios electrofundidos “AZS”

Estos materiales compuestos pertenecen estrictamente al sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Pero no han sido abordados en el presente trabajo de tesis, ya que presentan una importante cantidad de alúmina siendo la fase principal, los composites obtenidos y estudiados en el presente trabajo pertenecen al triangulo de compatibilidad de la Mullita, Zirconia y Zircón como se distingue en el diagrama de la figura 2.1. De todas maneras al ser materiales de importante aplicación y relacionados con los anteriores es que se los describe y destacan algunas de sus propiedades y características.

Si bien existen otros refractarios electrofundidos como los de alúmina utilizados en la zona de afinación de los canales de los alimentadores de los hornos de fusión (Industria del vidrio), los refractarios electrofundidos AZS, son probablemente los refractarios mas utilizados en las partes de los hornos de vidrio que están en contacto con el material fundido. [Duvierre 1999] [Ratto 2002].

Estos materiales han influenciado drásticamente los niveles de calidad y de productividad de los procesos de fabricación [Lataste 2005]. En una investigación anterior [Gaubil 1996] se ha estudiado extensivamente las condiciones de elaboración de estos materiales.

El primer avance alcanzado con estos materiales fue una importante mejora en la resistencia a la corrosión, aumentando la vida útil de los hornos en casi un 50% y aumentando también la calidad del vidrio producido. Otros aspectos importantes fueron las mejoras que se obtuvieron en las facilidades del montaje, la menor cantidad de cuerdas de desvitrificación y una menor cantidad de formación de burbujas por el proceso de “Blistering”.

A diferencia de la mayoría de los refractarios, la cantidad de fase vítrea en un AZS es importante, la proporción en volumen de fase vítrea es cerca de 28%. Esto se debe a la diferencia en las densidades de las fases. Esta característica es la que los hace particularmente adecuados para la fabricación de vidrios. En la tabla 2.6 se muestran la composición química típica de un ASZ y la de su respectiva fase vítrea [Lataste 2005].

Tabla 2.6: Composición típica de un refractario electrofundido AZS

<b>Composición del material</b>	<b>AZS (% p/p)</b>
ZrO <sub>2</sub>	40,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,7
SiO <sub>2</sub>	12,0
Na <sub>2</sub> O	1,0
<b>Composición de la fase vítrea</b>	
ZrO <sub>2</sub>	1,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,0
SiO <sub>2</sub>	70,0
Na <sub>2</sub> O	5,5
TiO <sub>2</sub>	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3

## 2.2 Comportamiento mecánico y de fractura de los materiales cerámicos.

Hoy en día no se puede entender el desarrollo de nuevos materiales sin una buena caracterización de los mismos. Es por eso que la caracterización completa de un material en general o de un material cerámico en particular se encuentra normalizada, en la Tabla 2.7 se han ordenado todas estas caracterizaciones. En el capítulo 3 se describirán las técnicas utilizadas en el presente trabajo y en particular la evaluación del Módulo de elasticidad, por el método de excitación por impulso, que es la técnica elegida para describir la degradación de

los materiales y así evaluar el comportamiento frente al choque térmico de los composites estudiados.

Tabla 2.7: Propiedades y comportamientos de un material cerámico.

<b>Las propiedades y/o comportamientos de los materiales cerámicos:</b>	<b>Norma o método de ensayo</b>
<b>Propiedades texturales</b>	
Densidad	ASTM C20 Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. ASTM C830 Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure. ASTM C914 Test Method for Bulk Density and Volume of Solid Refractories by Wax Immersion.
Porosidad abierta	
Porosidad cerrada	
Porosidad total	
Absorción de agua	
Distribución, forma y tamaño de grano.	Análisis Microestructural, microscopía electrónica de barrido y transmisión. (MEB y MET)
Microestructura	
<b>Composición</b>	
Composición química	Fluorescencia de rayos X (FRX),
Composición mineralógica.	Difracción de rayos X (DRX) y Método de Rietveld de refinamiento estructural (ver sección 3.1.)
<b>Transporte</b>	
Coefficiente de conductividad térmica	ASTM C1470 - 06 Standard Guide for Testing the Thermal Properties of Advanced Ceramics
Conductividad eléctrica	ASTM D116 - 86(2006) Standard Test Methods for Vitriified Ceramic Materials for Electrical Applications.
<b>Resistencias al medio en que están inmersos</b>	
Resistencia al ataque químico o resistencia a la corrosión.	ASTM C874 - 99(2004) Standard Practice for Rotary Slag Testing of Refractory Materials ASTM C621 - 84(2001) Standard Test Method for Isothermal Corrosion Resistance of Refractories to Molten Glass
Resistencia a la erosión y/o abrasión	ASTM C704 - 07 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Refractory Materials at Room Temperature ASTM C874 - 99(2004) Standard Practice for Rotary Slag Testing of Refractory Materials
<b>Comportamiento mecánico</b>	
Resistencia mecánica (tensión, flexión, compresión, etc.)	ASTM C133 - 97(2003) Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories ASTM C1419 - 99a(2004) Standard Test Method for Sonic Velocity in Refractory Materials at Room Temperature and Its Use in Obtaining an Approximate Young's Modulus
Módulos de elasticidad (E y G)	
Relación Poisson	
Velocidad del sonido	
<b>Comportamiento frente la fractura:</b>	
Tenacidad a la fractura	ASTM C1421 - 01b(2007) Standard Test Methods for

	Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature ASTM C1576 - 05 Standard Test Method for Determination of Slow Crack Growth Parameters of Advanced Ceramics by Constant Stress Flexural Testing (Stress Rupture) at Ambient Temperature
Energía superficial de iniciación de fractura	Notched Beam Test (NBT) [Kuble 1997]
Energía de fractura (trabajo de fractura)	ASTM C1576 - 05 Standard Test Method for Determination of Slow Crack Growth Parameters of Advanced Ceramics by Constant Stress Flexural Testing (Stress Rupture) at Ambient Temperature
<b>Propiedades termomecánicas:</b>	
Propiedades mecánicas y de fractura en función de la temperatura.	HOT MOR y HOT Impulse excitation technique.
Dilatación térmica.	ASTM C1470 - 06 Standard Guide for Testing the Thermal Properties of Advanced Ceramics ASTM E289 - 04 Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Rigid Solids with Interferometry
Resistencia al creep	ASTM C832 - 00(2005) Standard Test Method of Measuring Thermal Expansion and Creep of Refractories Under Load
Resistencia al choque térmico.	ASTM C1171 - 05 Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories
Resistencia a la fatiga térmica.	ASTM C1171 - 05 Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories
<b>Comportamientos específicos de los refractarios</b>	
Refractariedad	ASTM C199 - 84(2005) Standard Test Method for Pier Test for Refractory Mortars. C24 Test Method for Pyrometric Cone Equivalent (PCE) of Fireclay and High Alumina Refractory Materials.
Estabilidad dimensional	
Cono pirométrico equivalente.	

## 2.2.1 Comportamiento frente la fractura; Tenacidad y energía superficial de iniciación de fractura [Harmuth 1994]

### 2.2.1.1 Cerámicos tenaces

Muchos cerámicos presentan un amplio campo de aplicación en lo que se denomina materiales estructurales, donde propiedades de comportamiento tales como módulo de elasticidad o de Young, dureza y tenacidad a la fractura son de gran importancia tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas. Estos cerámicos son una parte importante de los denominados cerámicos de avanzada o de alta tecnología.

El módulo de Young es una propiedad característica de cada material, y su valor depende de la porosidad, de la densidad de grietas, de las características microestructurales, de la temperatura de medida y principalmente de la composición.

Uno de los parámetros técnicos más importantes para la predicción del comportamiento mecánico de los materiales cerámicos estructurales es la tenacidad a la fractura, o factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ), que representa la resistencia que ofrece un sólido a la

propagación de una grieta.

La mecánica de fractura distingue tres modos básicos de propagación de grietas, según los cuales la fractura en un material ocurre como consecuencia de esfuerzos de: tracción, cizalla y/o torsión. El primer modo de fractura, en el cual el esfuerzo de tracción hace que las superficies de fractura se desplacen una con respecto a la otra (comportamiento típico de fractura frágil), es el que tiene lugar más frecuentemente en los materiales cerámicos.

El factor  $K_{IC}$  es una propiedad intrínseca de cada material que depende de la geometría del sistema al que se le aplica el esfuerzo, del sistema de carga, de la longitud de la fisura, y de la tensión aplicada; y como ya se mencionó, representa la resistencia que ofrece el material para la propagación de las fisuras.

La tabla 2.8 muestra algunos valores representativos de  $K_{IC}$  medidos a temperatura ambiente. Es necesaria la especificación de la temperatura de medida ya que esta presenta una fuerte funcionalidad con  $K_{IC}$ . Su valor disminuye en forma exponencial con ella debido a que aumenta la movilidad de los elementos estructurales y por lo tanto las grietas se propagan con mayor facilidad. Este es un comportamiento que se presenta en la mayoría de los casos, pero no significa una regla general, ya que existen otros factores que pueden tener relevancia en la dependencia, como la presencia de deformación plástica o viscosa de las fases amorfas de los materiales.

### 2.2.1.2 Tenacidad

La tenacidad de fractura se define (cualitativamente) como la resistencia que opone un material al agrietamiento rápido (frágil) bajo condiciones de carga constante o incremento de carga. En realidad es un proceso más complejo pero como primera aproximación es aceptable. Es función de la población de defectos, del tamaño de los mismos, los esfuerzos, y de otras propiedades de los materiales. La tenacidad será función del eslabón más débil de la cadena de la fractura, sea éste la iniciación o la propagación de una determinada fisura.

Primero hay que diferenciar entre comportamientos frágiles estables e inestables como se ve en la figura 2.10 y los modos en los que la fisura puede crecer, éstos se reducen a sólo tres (figura 2.11) y se ha demostrado que los materiales cerámicos se fracturan con fracturas tipo I en todos los casos. Aunque existen ejemplos de materiales cerámicos del tipo II o III, particularmente en materiales refractarios de granos grandes u otros cerámicos compuestos.

A nivel atómico, que se fracture un material no es más que unos átomos se alejen de otros, en otras palabras romper enlaces. La energía necesaria para romper estos enlaces, macroscópicamente no es más que energía superficial de fractura. Dependiendo del modo de evaluación se han definido las siguientes propiedades:

Tenacidad a la fractura	$K_{IC}$
Energía superficial de iniciación de fractura	$\gamma_i = \gamma_{NBT}$
Energía de fractura (trabajo de fractura)	$\gamma_{WOF}$

La tenacidad puede ser evaluada a partir del método de la entalla o por indentación, siendo el segundo muy sensible a las condiciones de la superficie. En cambio el primero tiene una naturaleza más estadística. En la tabla 2.8 se muestran valores de tenacidad de varios materiales.

Tabla 2.8: Valores de tenacidad de varios materiales.

<b>Material</b>	<b><math>K_{IC}</math> (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>
Vidrio común	0,7-0,8
Cemento Pórtland ordinario	0,8-1,2
Alúmina sinterizada	1,5-2,5
Compuestos Mullita-Zirconia	2,5-3,0
SiC sinterizado	3,0-4,0
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sinterizado	4,0-8,0
Aluminio	~30
Titanio	~70
Aceros	~60
Concreto	~1
SiC	~3,7
Vidrio	~0,8
Porcelana eléctrica	~1,2
policarbonato	~3
Vidrio silicato	0,7-0,9
Vitro-cerámicos	2,5
Monocristal de NaCl	0,3
Monocristal de Si	0,6
Monocristal de MgO	1,0
Monocristal de SiC	1,5
SiC (prensado en caliente)	4-6
Monocristal de alúmina (anisotrópico)	2,5-4
Alúmina policristalina: 3.5-4	3,5-4
c- ZrO <sub>2</sub> (estabilizada)	2,8
PSZ-MgO	9-12
Y-TZP Ce-TZP	6-12

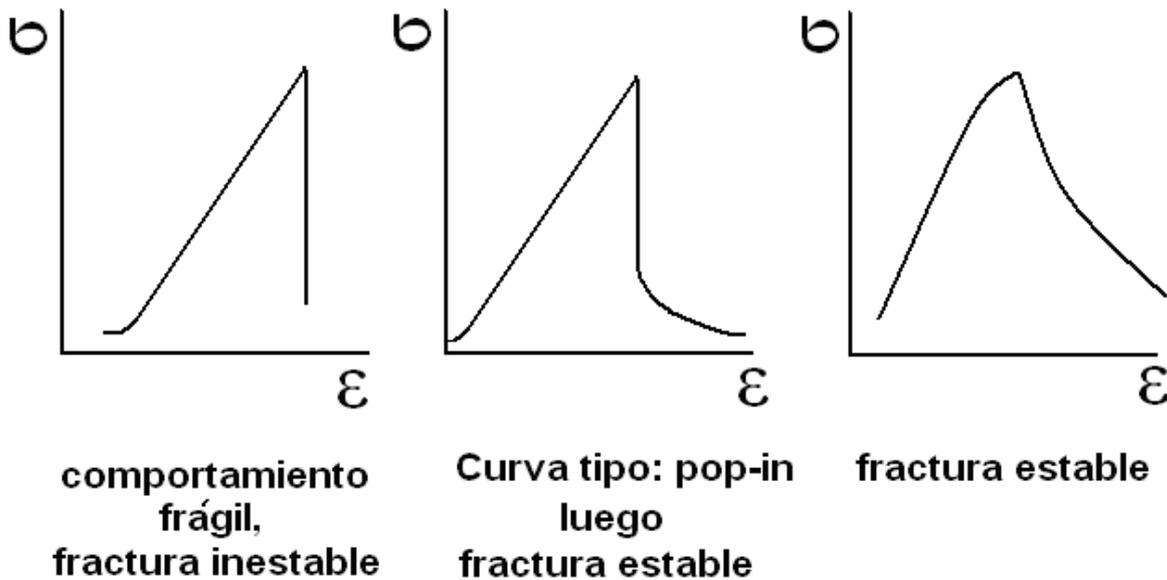


Figura 2.10: Esquemas de las curvas de Esfuerzo ( $\sigma$ ) vs. Deformación ( $\epsilon$ ) y los tipos de crecimiento de fractura.

La energía superficial de iniciación de fractura, es evaluada por los métodos de la entalla, que no es más que la medida de la energía por unidad de area generada cuando la fisura se desarrolla/propaga. Y por último al trabajo de fractura se lo evalúa mediante la integración de la curva esfuerzo deformación. Esto solo tiene sentido si la fractura es estable o semi estable, mientras que la tenacidad y  $\gamma_{\text{NBT}}$  caracterizaran al material que presenta fractura inestable o frágil y fractura estable. Por último,  $\gamma_{\text{NBT}}$  y  $\gamma_{\text{WOF}}$  son diferentes si la fractura es estable.

### 2.2.1.3 Modo de los esfuerzos en las raíces de las grietas:

Previamente hay que tener en cuenta en que dirección se ejercen estos esfuerzos, como lo muestra la figura 2.11.

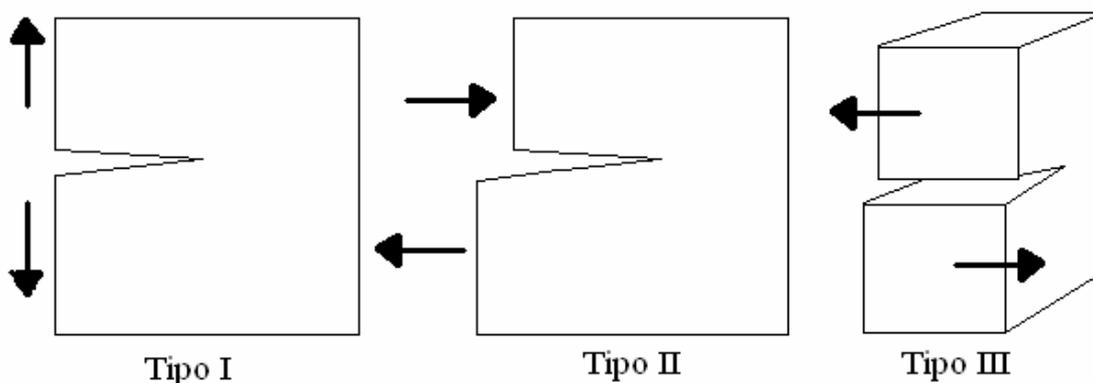


Figura 2.11: Modos de crecimiento de fisura básicos. (Tensión, deslizamiento y cizalla).

Estas propiedades se definen dentro de la mecánica de fractura Lineal (LEMF). La cual tiene las siguientes restricciones [Davidage 1980]:

1. El comportamiento es puramente elástico (primera gráfica de la figura 2.10).
2. Los procesos intervinientes en la generación de nuevas superficies debido a la fractura del

material son constantes por unidad de área e independientes de la longitud o dimensión de dicha grieta.

3. El consumo de energía es sólo para la generación de la fractura.

Como es de esperar, no todos los materiales cumplen con estas suposiciones pero el conocimiento de esta teoría es importante para entender los fenómenos no-lineales, y describir a estos últimos como desviaciones de un comportamiento lineal.

#### 2.2.1.4 Tenacidad a la fractura, definición. [Harmuth 1994].

La teoría de fractura frágil suele resumirse diciendo que un cuerpo frágil se rompe cuando el esfuerzo aplicado sobre él supera la resistencia de su parte débil.

Griffith desarrolló un criterio basado en el balance de energía acumulada en el cuerpo: por aplicación de un esfuerzo que se iguala, en la rotura, a la energía superficial de las nuevas superficies creadas y se expresa en la ecuación 2.1.

$$\sigma_f = \left( \frac{2E\gamma_0}{\pi C} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

Donde  $\sigma_f$  es la tensión aplicada al momento de la fractura, cuando la fisura llega al tamaño crítico y comienza a propagarse como fractura,  $\gamma_0$  es la energía superficial del sólido. E es el Módulo de elasticidad, y C es la longitud de la fisura.

Por otro lado, como se mencionó existen tres tipos de fractura, los materiales cerámicos suelen fallar en tensión (tipo I) y definimos al factor de tensiones en este modo de fractura como:

$$K_I = \sigma \cdot Y \cdot C^{1/2} \quad (2.2)$$

Este factor depende la geometría y la distribución de tensiones o cargas (ambos englobados en Y) y también depende de la semi-longitud de la fisura y la tensión aplicada  $\sigma$ . Cuando la longitud es la longitud crítica de Griffith, (es decir cuando en el extremo de la fisura la tensión toma el valor de  $\sigma_f$ ) se produce entonces la fisura.

$$K_{IC} = \sigma_f \cdot Y \cdot C_c^{1/2} \quad (2.3)$$

En otras palabras a medida que la fisura crece, este factor  $K_I$  crece y al llegar la fisura al tamaño crítico este valor se considera el valor crítico conocido también como tenacidad de fractura del material. Esta es una propiedad intrínseca de cada material (no del objeto) y representa la resistencia que opone la microestructura de un determinado material a la propagación de las fisuras.

#### 2.2.1.5 Energía de iniciación ( $\gamma_i$ )

El valor conocido de  $K_{IC}$  se puede utilizar para calcular la energía de iniciación de la fractura ( $\gamma_i$ ) mediante la ecuación 2.4, si es que es aplicable la mecánica lineal de fractura [Harmuth 1994]. En el caso en que la tenacidad se evalúa por el método de la entalla (“Notched Beam Test (NBT)”) la energía de iniciación se denomina  $\gamma_{NBT}$ , cuya expresión es fácilmente derivable de la expresión de Griffith.

$$K_{IC} = \sqrt{2\gamma_{NBT} E} \quad (2.4)$$

$$\gamma_{NBT} = \frac{K_{IC}^2}{2E} = \frac{\sigma_f^2 \pi C}{2E} \quad (2.5)$$

### 2.2.1.6 Trabajo de fractura ( $\gamma_{WOF}$ )

En el caso que la fractura sea semi estable o estable (figura 2.10), también se puede evaluar la energía necesaria para generar la fractura o trabajo de fractura (“work of Fracture”): que es el área bajo la curva esfuerzo-deformación de un ensayo de flexión realizado en condiciones estables, para lo cual es necesaria baja velocidad de deformación. En algunos casos se realiza el ensayo en vez de con una probeta entallada, en probetas con cortes tipo “chevron” o en probetas compactas (cúbicas) y en tensión. Como se mencionó, esta propiedad solo tiene sentido si los materiales presentan una fractura semi estable o estable.

### 2.2.1.7 Longitud característica del defecto del material ( $a_t$ ). [Wen-Cheng 2000]

La longitud característica del defecto ( $a_t$ ) se puede definir a partir de reordenar la ecuación de la tenacidad a la fractura y determinar la dimensión del defecto característico del material sin entalla. Este debe ser lo suficientemente menor a las dimensiones de la probeta (10 veces).

$$K_{IC} = \sigma_f \sqrt{\pi a_t} \quad (2.6)$$

$$a_t = \left( \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi} \sigma_f} \right)^2 \quad (2.7)$$

## 2.2.2 Cerámicos tenaces, mecanismos de aumento de la tenacidad de materiales cerámicos

### 2.2.2.1 Aumento de la tenacidad por mejora en la microestructura. “Microstructure-toughening”

Los valores de resistencia a la fractura ( $K_{IC}$ ) de los vidrios y cerámicos (en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) son menores que los de los metales estructurales comunes, pero en los últimos años se han logrado cerámicos como los PSZ y los TZP con valores de resistencia a la fractura de 6-12  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Incluso los materiales compuestos de cerámica y metal o metal y cerámica tienen valores aún mayores. Por último, cerámicos reforzados con fibras no se fracturan catastróficamente. Sino que fallan por “de-laminación” o “Pull out”. Los ensayos estandarizados dan valores de 20-25  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para este tipo de materiales, pero el mecanismo de falla es muy diferente al descrito por Griffith. Estos avances han permitido nuevas aplicaciones para los materiales cerámicos: en maquinarias jet, turbinas, herramientas de corte etc.

El mejoramiento de la tenacidad de los materiales por medio de la microestructura es un acercamiento complementario que consiste en mejorar la tolerancia a los defectos. En muchos cerámicos la tolerancia al crecimiento de una grieta no es constante y en ocasiones crece con la propagación de una grieta. Otra estrategia consiste en minimizar el tamaño del “defecto característico” y hacer más angosta su distribución de tamaño.

Los defectos pequeños pueden llegar a crecer hasta un determinado límite antes de fallar. Es decir, por más que existen defectos, estos se encuentran por debajo de una longitud límite o

característica de cada material ( $a_t$ ), o sea, están en etapa de nucleación.

### 2.2.2.2 Aumento de la tenacidad por presencia de fibras.

El concepto de refuerzo de materiales con fibras es antiquísimo ya que poner pasto, fibras vegetales, en el adobe para la construcción se ha utilizado por miles de años, también se ha utilizado el refuerzo con acero de los concretos, y últimamente ya existen comercialmente aditivos de fibras de polipropileno y otros polímeros para hormigones. Una nueva generación de cerámicos y vidrios reforzados con fibras de vidrio, fibras de carbono y carburo de silicio se ha desarrollado.

Los composites se fabrican generalmente impregnando las fibras continuas con vidrio en polvo, generalmente alternando las direcciones de las fibras.

Un refuerzo con fibras continuas aporta tanto a la resistencia mecánica como a la tenacidad del composite resultante. Despreciando las tensiones térmicas residuales, la carga que recibe la matriz ( $\sigma_m$ ) de un composite que tiene un volumen de fibras de  $V_f$  y se le aplica una carga de  $\sigma_c$ , se puede expresar mediante la siguiente ecuación (2.8) [Hild 1994]:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_c}{(1 - V_f) + V_f \left( \frac{E_f}{E_m} \right)} \quad (2.8)$$

Donde los módulos de elasticidad de la fibra y la matriz son  $E_f$  y  $E_m$ .

Queda claro que a mayor volumen de fibra la carga efectiva que recibe la matriz es menor. De la misma manera si el módulo de la fibra es mayor ( $E_f/E_m$ ) la carga a la que es sometida la matriz será menor.

La fractura de un composite reforzado con fibras generalmente no falla catastróficamente sino que posee un comportamiento como el que se muestra en la figura 2.12.

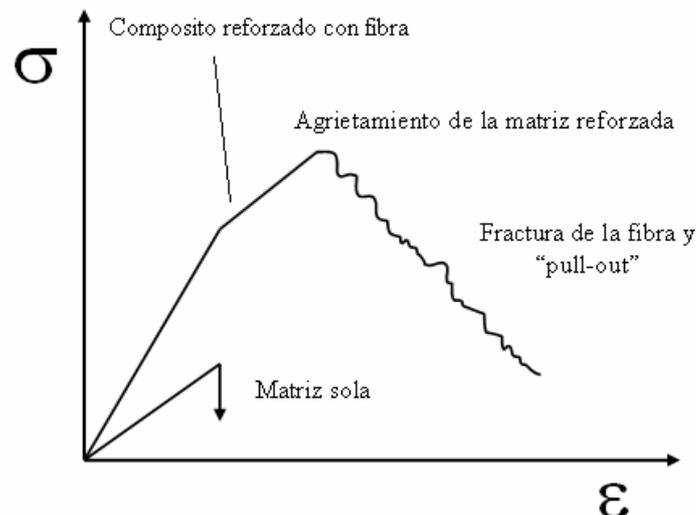


Figura 2.12: Esquema de la comparación entre las curvas esfuerzo ( $\sigma$ )-deformación ( $\epsilon$ ) de un composite reforzado con fibras comparado con la curva del mismo material sin refuerzos (matriz sola).

Cabe destacar que  $K_{IC}$  crecerá con la fracción volumétrica de la fibra y su tamaño. También es importante una fibra fuerte de bajo módulo de elasticidad y débil interfase fibra matriz. Una fibra que está muy agarrada a la matriz se romperá cerca del plano de la grieta y no brindará

ninguna ventaja en relación al material monolítico.

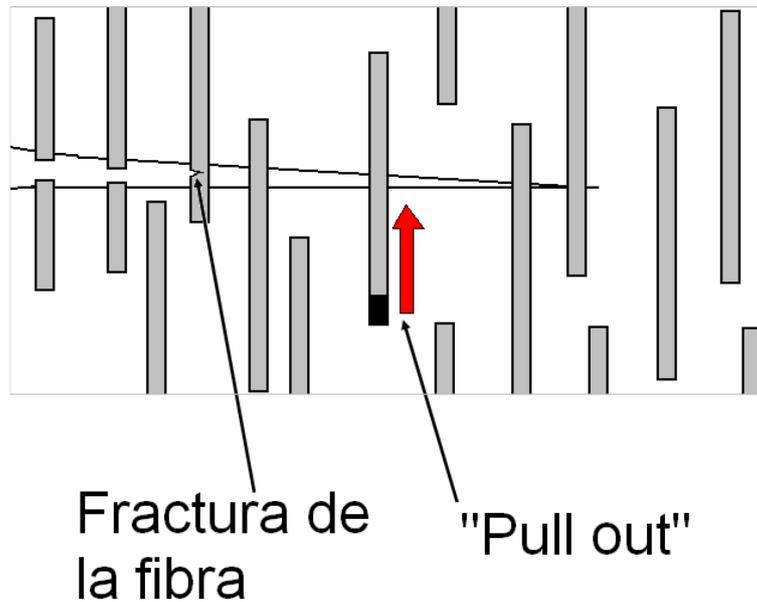


Figura 2.13: Esquema del crecimiento de una fisura en un compuesto reforzado con fibras.

### 2.2.2.3 Aumento de la tenacidad por presencia de una fase metálica dúctil y una fase alargada.

Un mecanismo similar es el refuerzo de una matriz por medio de una fase metálica dúctil. La fase dúctil bien ligada a la matriz tiene un efecto similar al de las fibras con la diferencia de que en vez de utilizar la energía para deslizarse y quebrarse sufre una deformación plástica con formación de cuello y luego se separa, en este caso la tenacidad a la fractura tiene esta dependencia [Petit 2001]:

$$K_{IC} \approx \sqrt{\theta C \sigma_y G r_p A_p (0.5 + \exp(\epsilon_f))} \quad (2.9)$$

Donde C y  $\theta$  son constantes empíricas, r y A son constantes que dependen del tamaño y forma de la partícula dúctil, por último  $\sigma_f$  y  $\epsilon_f$  son el esfuerzos y la deformación que sufre la partícula dúctil durante el avance de la fisura.

En un cerámico policristalino con cristales alargados también actúa el mecanismo de puenteo. Y es de esperar que el efecto sea mayor cuanto más grandes y más alargados y anisotrópicos sean los cristales. El comportamiento de  $K_{IC}$  en este caso será:

$$K_{IC} \approx 1.1 \sigma_p \sqrt{r_p A_p (1 - \sqrt{A_p})(1 - A_p)} \quad (2.10)$$

Donde  $r_p$  es el radio de la partícula y  $\sigma_p$  es el esfuerzo de falla de la partícula-puente. La tenacidad a la fractura de un cerámico policristalino será mayor que el monocristal como resultado del puenteo y de la deflexión de las grietas a través de la interfases entre los granos. Un aumento en un factor de cuatro se esperará por refuerzo con granos en forma de barras de una relación 10:1.

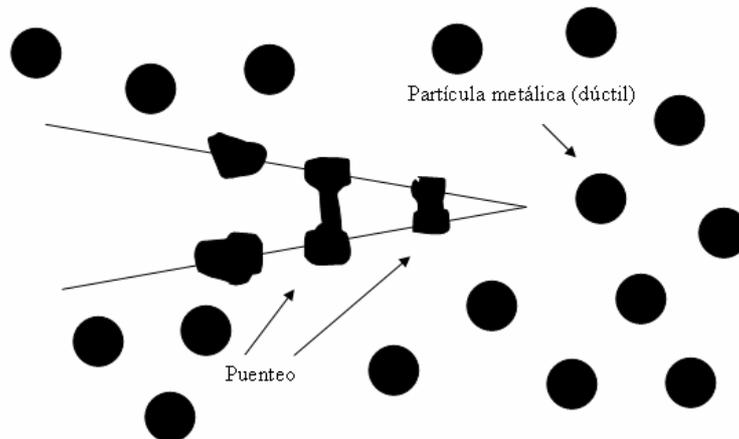


Figura 2.14: Esquema del crecimiento de una grieta de un compuesto con matriz frágil y partículas dúctiles.

#### 2.2.2.4 Aumento de la tenacidad por presencia de micro grietas (“Microcrack toughening”)

El mecanismo de aumento de la tenacidad de un material debido a la presencia de microgrietas no se encuentra del todo resuelto. En principio, la interacción de una distribución de grietas microscópicas en la vecindad de la punta de una grieta microscópica, tiene dos influencias. En primer lugar la reducción local del módulo de elasticidad por la presencia de las grietas (similar a la influencia de los poros) sumado a las tensiones que se absorben reversiblemente en las mismas microgrietas, que funciona en conjunto similar al “transformation toughening” descrito a continuación. [Evans 1972] [Claussen 1977] [Faber 1983 A] [Faber 1983 B] [Evans 1984] [Rühle 1986] [Hutchinson 1987] [Rühle 1987] [Wang 1988] [Hutchinson 1989]. Ambas disminuyen las tensiones a las cuales está sujeto el extremo de la grieta.

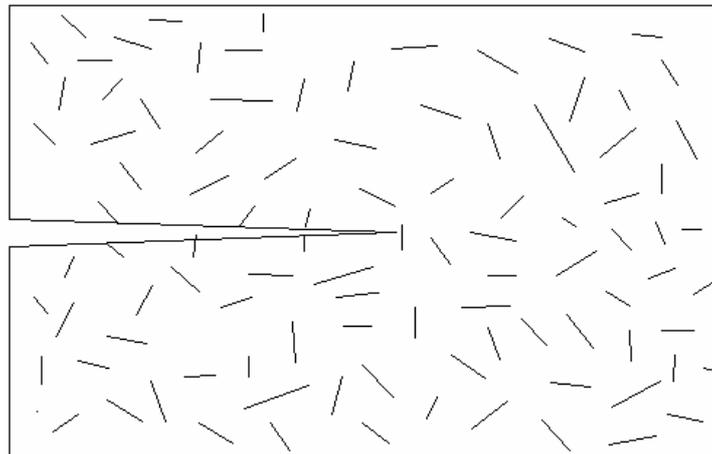


Figura 2.15: Esquema del aumento de la tenacidad de un material con presencia de microgrietas.

#### 2.2.2.5 Transformación martensítica en materiales cerámicos y aumento de la tenacidad por transformación (“transformation toughening”).

##### ¿Qué es el “Transformation Toughening” (TT)?

En términos simples, el TT es el aumento de la tenacidad a la fractura de un material como resultado directo de una transformación de fase que ocurre en la punta de una grieta que está

avanzando [Kelly 2002]. Existen varios requerimientos para una TT exitosa [Garvie 1975] [Evans 1986] [Green 1989]:

1. Presencia de una fase metaestable, cuya transformación hacia su fase estable pueda ser inducida por esfuerzos mecánicos (“*stress-induced*” (SI)) en la zona (campo) de tensiones de la punta de una grieta.
2. las partículas metaestables deben estar dispersas en una matriz suficientemente rígida para no deformarse por las tensiones locales.
3. La transformación debe ser virtualmente instantánea, es decir sin registrar un proceso dependiente del tiempo, por ejemplo procesos difusivos de largo rango.
4. El tipo de fractura del material resultante no debe presentar grandes diferencias con respecto a la del material en el cual no existe este mecanismo de reforzamiento.
5. La transformación de fase debe estar asociada un cambio de forma y/o volumen. Esto asegura que sea inducida por esfuerzo (SI).

Este último requerimiento es el principal de la TT, y es el origen del aumento de la tenacidad, ya que el trabajo realizado por las tensiones de la grieta sobre la partícula metaestable, es el que disipa una porción de la energía que estaría normalmente disponible para la propagación de la fisura.

Una lectura alternativa, pero esencialmente equivalente de la TT, es que la fase metaestable genera un campo de tensiones contrario al de la fisura en la matriz, que contrarrestará su avance.

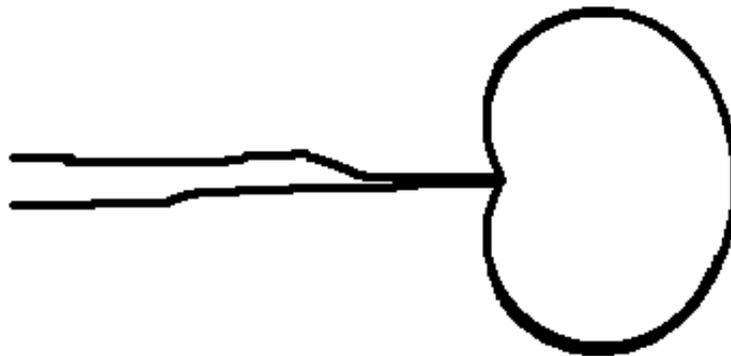


Figura 2.16: Esquema del campo de tensiones generadas en la punta de una grieta por la transformación de las partículas metaestables.

La esencia de la TT puede esquematizarse fácilmente de la siguiente manera. Al aplicar una determinada carga de tracción en el material se generará en la punta de la grieta una zona de tensión, que será una zona de transformación si existiesen partículas metaestables con posibilidad de sufrir una transformación inducida por la tensión. La energía absorbida por la transformación es de alguna manera restada a la propagación de la grieta debida a las tensiones externas, ya sean mecánicas o térmicas. Lo cual dará como resultado un aumento en el factor de tenacidad de fractura  $K_{IC}$ .

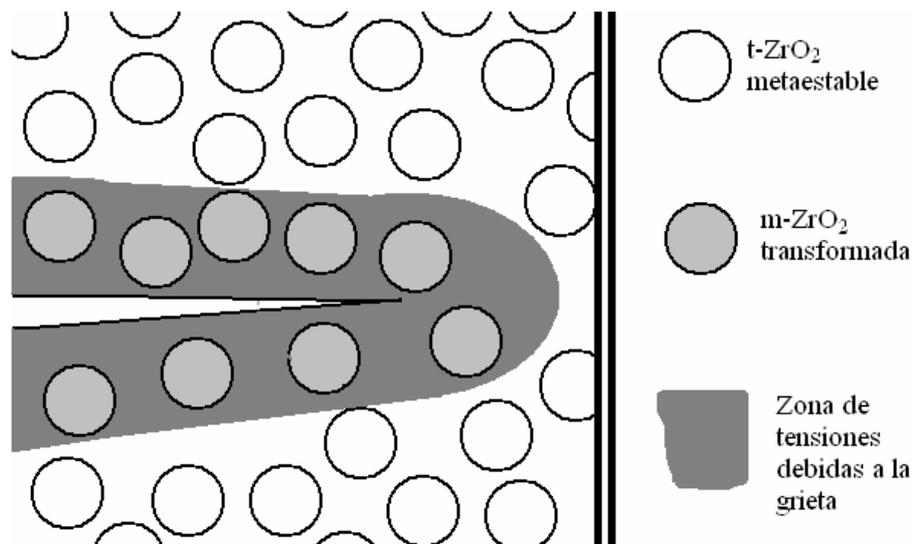


Figura 2.17: Esquema de la *transformation toughening*.

### ¿Que es una transformación martensítica?

Una transformación martensítica es una transformación de fase sólida cristalina que tiene las siguientes características [Christian 1965] [Petty 1970] [Christian 1975] [Cohen 1979] [Nishiyawa 1978] [Kriven 1986] [Christian 1990] [Kirby 1993] [Kelly 2002]:

1. Atérmica.
2. No difusiva.
3. Instantánea, velocidad próxima a la velocidad del sonido en el material.
4. Desplazativa, es decir un movimiento concertado/simultáneo de átomos en una red cristalina en una distancia menor al diámetro atómico, explicado de otra manera una transformación de fase en la cual los enlaces interatómicos se estiran o contraen y no se rompen.
5. Como resultado macroscópico, se observara un cambio de forma y/o volumen del cristal.

### Transformación martensítica en la Zirconia.

Por más que el concepto de transformación martensítica fue acuñado por la metalurgia, en donde aceros enfriados bruscamente obtenían aumentos extraordinarios en sus resistencias mecánicas y durezas, este tipo de transformaciones es también observado en varios minerales y materiales cerámicos y han sido estudiados por décadas [Kennedy 1979] [Kriven 1982] [Kriven 1988] [Kirby 1993] [Kelly 2002].

Sin embargo el interés mundial por las transformaciones martensíticas se impulsó luego del descubrimiento del TT de materiales cerámicos a base de Zirconia [Garvie 1975].

Se estableció que la tenacidad de un material cerámico frágil podía aumentarse en un factor de 4 o incluso mayor. Esto llevó a un desarrollo de cerámicos de avanzada con diversas aplicaciones estructurales, con nuevas y superiores propiedades, para competir con los metales: por su alto punto de fusión, baja densidad, resistencia a la fricción, dureza, etc.

Entre 1980 y 1990, florecieron trabajos experimentales y teóricos con respecto al tema incluso se llevaron a cabo, anualmente, conferencias internacionales específicamente dedicadas a la Zirconia. [STZ 1981] [STZ 1983] [STZ 1986].

Esta bien documentado que la transformación  $m \rightarrow t$  es una transformación atérmica y martensítica con un ciclo de histéresis de cientos de  $^{\circ}\text{C}$ . Un cambio de volumen también esta

asociado a dicha transformación (4-5%) y este cambio junto con las tensiones de cizalla (14-15%) llevan a desintegración de cualquier cerámico de Zirconia pura no dopada y sinterizada. Queda claro que la existencia de una fase tetragonal a temperatura ambiente, será en condiciones metaestables.

### 2.3 Resistencia al choque térmico, evaluación y ensayo.

Junto con la refractariedad, y la resistencia al ataque químico, la resistencia al choque térmico es una de las principales propiedades o mejor dicho “comportamiento” que se requiere a los materiales refractarios en determinados servicios.

En la mayoría de las aplicaciones de materiales refractarios e ingeniería de alta temperatura, los materiales están expuestos a variaciones de temperaturas que dependen de las condiciones de servicio. Estas variaciones o cambios en la temperatura pueden ocurrir en un lapso de tiempo que le permite a un determinado espesor de material adecuarse lentamente a la nueva condición o gradiente de temperatura. Sin embargo, en muchos servicios la nueva condición ocurre muy rápidamente generando grandes esfuerzos, que además de deteriorar sus propiedades originales, en muchos casos superan la resistencia mecánica del material.

Materiales cerámicos sometidos a choque térmico se encuentran en numerosas industrias tales como: vidrio, siderurgia, química, de hornos, etc; en refractarios estructurales, como en materiales aislantes o semi-aislantes incluyen piezas tales como: tubos, agujas, tazones, “*skimmers*”, canales conductos de flujo, crisoles de fundición, repartidores distribuidores, sistemas de control de flujo, mirillas, etc.

**“Se entiende por choque térmico a un cambio brusco de temperatura de algunos centenares de grados centígrados lejos de la temperatura de ablandamiento de un material”.**

Al calentar o enfriar cualquier sólido éste se dilata o contrae y el cambio dimensional será proporcional a su coeficiente de dilatación térmica ( $\alpha$ ) que es una característica intrínseca de la materia. Frente a un cambio abrupto de temperatura entre la superficie y el interior de un material existirá un gradiente de temperaturas, por ende ambos dilatarán de manera distinta, y en consecuencia se desarrollarán tensiones térmicas. Estas tensiones o esfuerzos son las que pueden llegar a dañar irreversiblemente al material generando fisuras o grietas en la microestructura del refractario o si estas ya existiesen, propagándolas.

De acuerdo con la literatura [Hasselman 69 A] el mecanismo de ruptura de los materiales frágiles, como son los cerámicos-refractarios, comprende una primera etapa de nucleación o formación de la grieta y una segunda etapa de propagación o crecimiento de las mismas. El inicio de la grieta, comúnmente, se origina en alguna discontinuidad del material o defecto ya sea un grano, alguna segunda fase, interfase o impureza. Los defectos actúan como iniciadores de grietas ya que son concentradores de tensiones. Por otra parte puede ocurrir que en la superficie de un material se generen zonas de deslizamiento, a escala atómica. En la mayoría de los materiales refractarios estos defectos se producen durante su fabricación. Este tipo de materiales poseen una distribución de micro-fisuras propias que provienen de los procesos de elaboración (procesamiento) de los mismos. En consecuencia el fenómeno que determinará el comportamiento frente al choque térmico de un material refractario será el mecanismo de la propagación de las grietas. La propagación de las grietas resulta catastrófica (frágil) cuando ésta supera una longitud crítica que para los materiales refractarios es de alrededor de una décima de milímetro. [Hasselman 69 A]

La etapa más importante, por lo tanto, será la propagación de la fisura o grieta, debido a que la mayoría de los materiales comerciales presentan defectos inherentes por lo cual la primera etapa de iniciación de la fractura no existe o es muy corta.

En consecuencia un material que posea una alta resistencia a la propagación de la grietas tendrá un buen desempeño frente al choque térmico.

La microestructura del material (diferentes fases cristalinas, distribución de tamaño de granos, presencia de fases amorfas, etc.) es un factor fundamental a tener en cuenta. Se debe considerar el efecto de la porosidad, presente en la microestructura del refractario puesto que influye notablemente en el comportamiento frente al choque térmico. La porosidad limita la propagación de las grietas, ya que los poros actúan disipando energía, lo que resulta en anular la propagación de las grietas. Los cerámicos porosos tienen una resistencia al choque térmico mucho mayor que los materiales densos, pero presentan una menor resistencia mecánica y al ataque químico o a la corrosión, por lo tanto en la práctica el uso de cerámicos-refractarios de porosidad elevada es limitado.

Viendo la importancia de este comportamiento en las numerosas aplicaciones de los cerámicos-refractarios en la industria, en diversos trabajos se ha abordado el tema de la evaluación de la intensidad de los esfuerzos, el daño provocado por los mismos y si éstos conducirán a la falla o colapso del material. Hasta el momento continúa el desafío de predecir estos comportamientos y de esta manera diseñar y seleccionar el material más adecuado para un determinado servicio.

### 2.3.1 El comportamiento frente al choque térmico (RCT) de materiales cerámicos

El comportamiento de un material cerámico frente al choque térmico, se evalúa aplicando un ciclo térmico y midiendo alguna de las propiedades físicas características que dependen de la integridad de la microestructura del espécimen tales como resistencia mecánica, módulos de elasticidad, tamaño de las fisuras, densidad de grietas, cambio de la velocidad de propagación del sonido, frecuencia fundamental de un modo vibracional, etc.

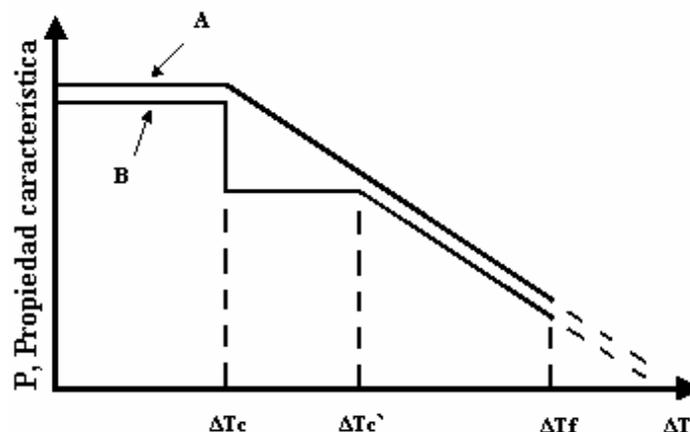


Figura 2.18: Esquema de la RCT de un material cerámico frágil.

La severidad del choque térmico (ciclo térmico) para los ensayos se establece por el gradiente de temperatura o diferencia aplicada de temperatura  $\Delta T$ . En un ensayo del tipo “quenching” (enfriamiento rápido), para materiales cerámicos-refractarios, el comportamiento general observado midiendo la propiedad característica  $P$  en función de la severidad del choque térmico  $\Delta T$  es el que se presenta en el esquema de la Figura 2.18. En este se esquematizan los comportamientos típicos de la variación de una propiedad característica  $P$  con la severidad del choque térmico para un material cerámico refractario (A) y para un material cerámico denso (B). En el primero se observa una primera etapa ( $\Delta T < \Delta T_C$  donde  $\Delta T_C$  se denomina gradiente de temperatura crítico) en la cual  $P$  se mantiene constante indicando que el daño causado por los esfuerzos térmicos debidos al cambio de temperatura es nulo hasta que la severidad es igual a  $\Delta T_C$ . Esto significa que las tensiones (esfuerzos) térmicos, no son lo suficientemente importantes como para iniciar las grietas. Luego se observa una segunda etapa partir de  $\Delta T_C$  ( $\Delta T_C < \Delta T < \Delta T_f$ ) donde la propiedad física característica elegida se reduce proporcionalmente a

la severidad del choque térmico y el daño es significativo. Es esta proporcionalidad la que diferencia los refractarios denominados “duros” y “blandos”. Para  $\Delta T_C$  los esfuerzos son importantes y dañan la estructura, por ello el material mantiene ciertas propiedades aunque disminuidas. Para  $\Delta T > \Delta T_f$  (zona punteada de la figura 2.18) se observa una última etapa donde la severidad del tratamiento térmico es demasiado amplia, los esfuerzos son importantes y la propagación de grietas es total. En esta etapa el material no los soporta y sus propiedades han cambiado drásticamente. La resistencia mecánica es difícil de medir e inclusive el material colapsará puesto que la resistencia es casi nula, por ende, el refractario no podrá cumplir con su función.

La figura 2.18 muestra que el comportamiento de un cerámico denso posee cuatro etapas bien marcadas. En la primera ( $\Delta T < \Delta T_C$ ) P se mantiene constante indicando que el daño causado por los esfuerzos térmicos debidos al cambio de temperatura es nulo.

Una segunda etapa ( $\Delta T_C < \Delta T < \Delta T_C'$ ) donde las tensiones causadas por el choque térmico son suficientes para desarrollar cierto daño en el material, que se manifiesta con un descenso en el valor de P aunque hasta  $\Delta T_C'$ , la mayor severidad del tratamiento térmico no genera mayor desarrollo del deterioro. Es decir el material se daña hasta cierto punto y luego es capaz de disipar el resto de las tensiones generadas por el gradiente de temperatura.

En la tercera etapa ( $\Delta T_C' < \Delta T < \Delta T_f$ ) el aumento del daño con la diferencia de temperatura se refleja por la disminución del valor de P y a partir de  $\Delta T > \Delta T_f$  (zona punteada del gráfico) el comportamiento es similar a los materiales refractarios.

Algunos materiales cerámicos no presentan la totalidad de los tramos o la dimensión de los mismos es muy breve como para ser detectada.

Es evidente que los materiales óptimos para un determinado servicio deberán exhibir la primera zona extensa y si no es posible el principio de la segunda etapa. Asimismo sería recomendable que la caída del valor de la propiedad física característica elegida P sea medible pero no excesivamente drástica.

Un parámetro experimental ampliamente utilizado para evaluar la resistencia al choque térmico es la relación de una propiedad característica  $P/P_0$  a  $\Delta T = 1000^\circ\text{C}$  (donde P es el valor de esa propiedad característica y  $P_0$  es su valor inicial), suponiendo que luego de ese gradiente de temperatura existe algún daño (en la mayoría de los materiales refractarios existe). Las propiedades elegidas generalmente son la resistencia mecánica a la flexión, la velocidad del sonido en el material o el módulo de elasticidad. Como ensayo exploratorio y rápido es muy útil pero puede llevar a confusiones ya que depende fuertemente de las condiciones de ensayo, es decir, del tamaño y geometría de las probetas.

### 2.3.2 Resistencia frente a la fatiga térmica (RFT)

Este tipo de ensayo da una idea del comportamiento del material con el tiempo cuando se lo somete a ciclos sucesivos de calentamiento-enfriamiento (N) y se aproxima más a la situación real que, en muchos casos, el material sufrirá en servicio. En este caso, el seguimiento o evaluación de la resistencia al choque térmico se realiza también por la evolución de alguna de sus propiedades ligadas a la integridad de la microestructura con el aumento del número de ciclos térmicos.

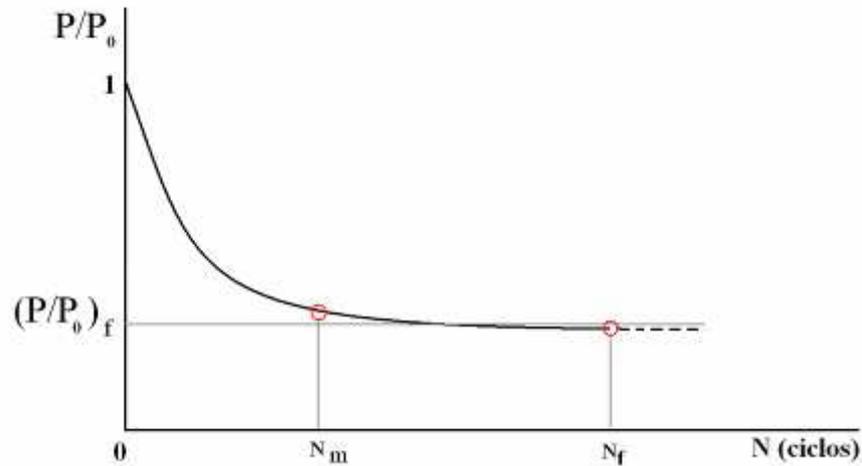


Figura 2.19: Esquema de la RFT de un material cerámico frágil.

En la Figura 2.19 se observan dos zonas bien diferenciadas. En general, para los primeros ciclos la disminución de la propiedad característica con respecto a su valor original ( $P/P_0$ ) junto con el daño son considerables, progresivos y proporcionales al número de ciclos. Luego en los subsiguientes ciclos  $P/P_0$  disminuye hasta alcanzar un valor constante, en consecuencia la microestructura no sufre un cambio significativo. La microestructura del cerámico-refractario posee, en esta etapa, la capacidad de disipar la energía puesta en juego en los sucesivos choques térmicos. En algunos casos existe un número de ciclos en que el material colapsa. En otras palabras los posibles daños adicionales requieren más energía que la que provee el choque térmico.

Para este ensayo se definen otros parámetros de valor comparativo, similar al  $\Delta T_C$ . Uno es la relación de la propiedad característica residual con el valor original  $(P/P_0)_f$  a la que tiende el comportamiento con el aumento del número de ciclos térmicos. Otro es el número de ciclos a partir del cual  $(P/P_0)$  es constante ( $N_m$ ) y el último es el ciclo que causa la ruptura catastrófica ( $N_f$ ). El último parámetro es difícil de medir por tener una dispersión muy grande y podría ser que en las condiciones de trabajo no ocurriera nunca.

### 2.3.3 Ensayos de resistencia al choque térmico

No existe un ensayo simple y universal para estudiar el comportamiento frente al choque térmico de materiales cerámicos-refractarios y que además sea extrapolable a las diferentes condiciones de trabajo del material, sus dimensiones, su geometría y ciclos de temperatura al que es sometido. En cualquier ensayo planteado, los resultados estarán fuertemente ligados a la geometría de la pieza y ciclos térmicos aplicados. Tal como se mencionó algunas experiencias son simples y tienen valor comparativo.

En la práctica la resistencia al choque térmico del material se puede evaluar a través del efecto del choque térmico en alguna propiedad física característica de la pieza ensayada. Un parámetro característico como el que se observa en la Figura 2.18 sería la diferencia de temperatura  $\Delta T$  que produce un cierto cambio determinado, ya sea por aparición de fisuras, tamaño de las mismas, colapso total o determinada disminución del valor relativo de una de las propiedades características.

El choque térmico se puede ensayar aplicando gradientes bruscos de temperatura tanto por calentamiento o en enfriamiento, aunque generalmente los ensayos se realizan por enfriamiento dado que es una situación más rigurosa, ya que la superficie del espécimen está sometida a tensión y en el interior se desarrollan esfuerzos de compresión.

El método de “quenching” es el que consiste en calentar las probetas a alta temperatura y

enfriarlas rápidamente hasta temperatura ambiente por inmersión en agua, alcohol, aceites, etc. determinando alguna propiedad antes y después del tratamiento térmico. Comúnmente se recurre a propiedades físicas características de la probeta: la resistencia mecánica a la rotura por flexión en tres o cuatro puntos, la velocidad del sonido, el módulo de elasticidad o la observación del daño microestructural, etc. Además, no sólo se puede estudiar el efecto de la severidad del tratamiento sino que se puede observar la evolución del daño con la repetición de los tratamientos. Otros métodos propuestos consisten en calentar una parte del espécimen mientras que la otra parte se mantiene a temperatura ambiente, así es posible aproximarse de una manera más real a las condiciones de servicio de la pared de un horno.

En el momento de planificar un ensayo de resistencia al choque térmico de un material cerámico-refractario, se deberán elegir las condiciones en que se va a efectuar:

- Enfriamiento/ calentamiento. Medio de enfriamiento.
- Geometría de las probetas.
- Temperaturas.
- Método de evaluación del efecto del choque térmico.

Es necesario tener en cuenta que las condiciones se deberán elegir en un rango donde los cambios sean graduales y diferenciables.

También se puede calentar la pieza en un medio de mayor temperatura, o a través de radiación (se le enfoca una lámpara o un láser) en algún punto de la pieza.

Se pueden diferenciar los métodos de tipo “quenching” en algún líquido (agua, alcohol, aceite), del tipo “jet” de aire o agua. También hay métodos de contacto o incluso con enfriamiento al aire.

Dentro del primer grupo hay que elegir la temperatura del medio y si el medio de enfriamiento (aire, agua, etc.) estará o no en movimiento, puesto que estas condiciones determinarán transferencia de calor. Y en el segundo grupo hay que establecer los caudales y direcciones de los “jets”.

La geometría de la muestra a ensayar se debe también definir, ya que los resultados están ligados a la misma. Se pueden ensayar probetas de distintas geometrías que se clasifican en dos grupos: probetas en forma de barras: (cilindros o prismas de base rectangular o cuadrada) y por otro lado probetas tipo planas: ya sea en forma de disco o de base cuadrada (baldosas). En las primeras, la altura del prisma es mucho mayor que las dimensiones de la base (por lo menos diez veces) y se asume que la longitud de la barra es infinita y las tensiones son uniaxiales. En las segundas, la altura de los discos es suficientemente menor que las dimensiones de la base (como máximo un décimo) y se considera que las tensiones y esfuerzos son biaxiales. En las probetas en forma de disco aumenta la simetría del sistema y se aminora el efecto del borde.

Como ya se mencionó, al momento de diseñar un ensayo se deberá tener en cuenta que las tensiones generadas por el cambio brusco de temperatura deberán ser suficientes para dañar al material pero no excesivamente grandes como para que este colapse. Hay que recordar que el ensayo debe ser representativo y extrapolable al servicio.

Habrá también que determinar el rango de temperaturas que se utilizará, ya que no es lo mismo un choque térmico de 500 °C hasta temperatura ambiente que uno a 1200 °C.

Por último habrá que decidir cual de las propiedades físicas característica es la más adecuada para evaluar el comportamiento frente al choque térmico del cerámico refractario. Está claro, por lo que se dijo anteriormente, que el choque térmico afecta la integridad de la micro-estructura y meso-estructura del material. En consecuencia la evaluación visual del número, tamaño y forma de las grietas es, en algunos casos, posible de realizar con la ayuda de un revelador de grietas o fisuras, o con la ayuda de una lupa o microscopio, pero este método esta ligado a la subjetividad del operador.

Otro método utilizable sería el “spalling” o desconchamiento térmico, que se basa en la pérdida de masa de un material luego del choque térmico. Es muy sencillo pero con alto error y condicionado por el criterio del operador.

La resistencia mecánica a la flexión en tres o cuatro puntos es una propiedad que ha sido elegida en muchos casos y está claramente ligada al daño de la micro y meso estructura del refractario. Tiene además la ventaja de ser una de las propiedades que intervienen en la definición de los parámetros teóricos. No obstante, en el resultado de la medida puede llegar a presentar una gran dispersión y por consiguiente el costo del número de ensayos es apreciable, y además es un ensayo destructivo.

El método de excitación por impulso para determinar tanto la velocidad del sonido como la frecuencia fundamental de una vibración de una probeta de un determinado material y sus respectivas constantes elásticas comparte las mismas ventajas que el método de flexión en tres y cuatro puntos y presenta la ventaja de ser un ensayo no destructivo, con alta repetitividad, rápido y sencillo desde el punto de vista operativo.

### 2.3.4 Normas vigentes

Un ensayo normalizado, actualmente en desuso, es el denominado método del panel que mide la pérdida de peso del material de una pared de ladrillos refractarios luego de un enfriamiento brusco con un chorro de agua. Este ensayo se realiza de acuerdo con las normas ASTM C 38/73 o IRAM 12513. Es muy costoso y depende mucho de la secuencia de operación y del criterio del operador.

Además se cuenta con el método propuesto por la norma DIN 51068 donde el daño causado por un ciclo de 950°C hasta 20°C a cilindros (50mm de diámetro y 50 mm de altura) se determina a través del número de ciclos hasta el colapso total de la pieza (Nf). Este método se destaca por su bajo costo puesto que sólo se necesita un horno o mufla que llegue a la temperatura indicada.

En la Argentina, está vigente la norma IRAM 12616 que es aplicable a ladrillos, plásticos, hormigones, etc. Este método tiene dos pasos con el objetivo de que en el ensayo las condiciones de transferencia de calor no sean tan severas logrando así una mayor representatividad del ensayo. Consiste en una evaluación de la pérdida de resistencia a la flexión ( $P/P_0$ ) luego de exponer la pieza a un ciclo de 950°C durante 30 minutos seguido de un enfriamiento en aire a temperatura ambiente con la pieza apoyada sobre una superficie metálica durante 10 minutos y por último un “quenching” en agua a 20°C por 5 minutos.

El método detallado en la norma ASTM C 1100-88 determina la pérdida de la velocidad del sonido y módulos de elasticidad luego de un calentamiento. El procedimiento consiste en calentar una cara del material refractario con una fila de quemadores, y luego se lo deja enfriar a temperatura ambiente, esta condición de calentamiento es similar a la situación de un ladrillo en la pared de un horno.

La norma ASTM C 1525-04 [ASTM 1525] se refiere al método de ensayo para cerámicos finos o de avanzada. Es un ensayo del tipo quenching en agua a temperatura ambiente, para materiales monolíticos. Las probetas utilizadas son cilindros (10mm de diámetro x 120 mm de altura) o barras (10 x 10 x 120 mm. ó 3 x 4 x 45 mm) . Esta norma define a la  $\Delta T_C$  como la diferencia de temperatura a la cual la resistencia mecánica de un material desciende un 30% de la resistencia original.

El procedimiento de la norma ASTM C 1171-05 es específico para materiales refractarios. La resistencia al choque térmico se evalúa a partir de la pérdida porcentual de la resistencia a la flexión inicial o a través de la velocidad del sonido luego de uno y varios ciclos térmicos de 1200°C. Tanto el enfriamiento como el calentamiento, de las probetas (25 x 25 x 152 mm) son bruscos y el primero se hace al aire a temperatura ambiente apoyando el espécimen sobre un ladrillo de alúmina 90%.

Los principales métodos de ensayo se basan en la medición de una propiedad característica (relacionada con la integridad microestructural) del material antes y después de someterlo a un choque o ciclos térmicos. La propiedad más usada es la resistencia mecánica, aunque en la actualidad la tendencia en este aspecto es la de evaluar el grado de daño mediante la medida de la velocidad del sonido y/o del módulo de elasticidad dinámico. Estos ensayos son no destructivos, más rápidos, sencillos y de menor costo.

Hay que destacar que internacionalmente están disponibles varias normas con procedimientos específicos tanto para ladrillos, como para materiales monolíticos y hormigones. Inclusive muchas industrias han generado sus propios ensayos teniendo en cuenta las condiciones particulares de sus propias aplicaciones

Evidentemente al elegir un material cerámico refractario para una aplicación con alta sollicitación térmica y para estudiar el comportamiento de nuevos materiales, los ensayos de resistencia al choque térmico serán de gran importancia y serán siempre vigentes.

[ASTM C 20/70] [ASTM C38/73] [ASTM C1100/88] [ASTM C 1171/9] [ASTM 1171/05]  
[IRAM 12513] [Din 51068]

### **2.3.5 Modelado y análisis teórico de la resistencia al choque térmico.**

El tratamiento teórico de la resistencia al choque térmico ha sido estudiado por varios autores [Kingery 1955] [Kingery 1959] [Hasselman 1969 A] [Hasselman 1969 B] [Hasselman 1970] [Evans 1975] [Singh 1980] [Becher 1981] [Singh 1981] [Hasselman 1985] [Schneider 1991] [Baudin 1993] [Tomba 1994] [Zhao 2004] [Kalantar 2008] que han definido y redefinido varios parámetros teóricos característicos. En la definición de estos parámetros intervienen las principales propiedades del material como son: resistencia mecánica, la relación de Poisson, el módulo de elasticidad, el coeficiente de expansión térmica, coeficientes de conductividad térmica, capacidad calorífica, y en algunos otros además intervienen las propiedades de fractura, etc. En general mayor valor del parámetro mejor será la resistencia frente al choque térmico del material.

Para calcular estos parámetros es necesario conocer las propiedades físicas específicas que generalmente son difíciles de medir. Se debe suponer además para los materiales compuestos que estas propiedades son aditivas y que no dependen de la temperatura. Asimismo, para el análisis teórico es necesario definir además los distintos tipos de mecanismos de transferencia de calor y las condiciones de contorno de dichas transferencias. En algunos casos estos parámetros no pueden explicar los comportamientos de los materiales y son de valor comparativo.

Existen avances en el campo de la micro-mecánica para modelar y simular el comportamiento de un material frente al choque térmico [Becher 1980] [Siboni 1991] [Schmitt 2002]. Aunque todavía este campo está en estado inicial de desarrollo y sus resultados nos extensibles a materiales con cierta complejidad microestructural. La utilidad de la simulación es optimizar el número de experiencias a realizar junto con los costos y su función es de carácter complementario y de retroalimentación con el ensayo práctico.

Es por ello que ensayos que evalúen la resistencia frente al choque térmico son necesarios, para predecir el comportamiento frente a determinado servicio de los materiales cerámicos refractarios.

#### **2.3.5.1 Tensiones térmicas y modelos teóricos**

En la práctica los cambios de temperatura no son instantáneos y es por eso que las tensiones tampoco lo son y varían en el tiempo. Y en realidad son siempre menores que las calculadas por este modelo. Las tensiones serán función del material, el medio, las conductividades

térmicas, los mecanismos de transferencia del calor, etc. [Kingery 1955] [Glenny 1958] [Kingery 1959] [Hasselman 1963] [Hasselman 1970] [Nakayama 1974] [Kingery 1976] [Davidage 1979] [Singh 1980] [Nihara 1982] [Hencke 1984] [Oguma 1986] [Bradley 1988]. En términos de comparación, a menor número de Biot menor serán las tensiones reales.

Queda claro que la temperatura mínima para que exista un daño de una pieza en servicio depende del material, del tratamiento térmico en si y de factores geométricos, tales como forma, tamaño y dirección de los gradientes de temperatura.

En los modelos teóricos desarrollados para describir el comportamiento frente al choque térmico de materiales cerámicos frágiles se simplifica la geometría y el estado térmico de los materiales y se suponen sólidos homogéneos e isotrópicos [Kingery 1955] [Coble 1955] [Hasselman 1963] [Hasselman 1967] [Hasselman 1969 A] [Hasselman 1969 B] [Hasselman 1969C] [Hasselman 1970] [Hasselman 1971] [Hasselman 1979] [Singh 1981] [Buresch 1984] [Hencke 1984] [Chaklader 1989] [Oguma 1990].

La mayoría de estos modelos utilizan propiedades globales de los materiales. Algunos incluyen fenómenos plásticos [Hasselman 1967] o porosidad [Hasselman 1969 C] [Coble 1955] [Buresch 1984], o micro-grieta [Hasselman 1979] [Singh 1981] [Buresch 1984]. También se ha investigado la influencia del tamaño y forma de los granos [Gupta 1973] [Gupta 1972] [Coppola 1973] el tamaño y distribución de las fases.

Será de gran interés conocer la temperatura a la cual habrá algún daño en el material, y la magnitud de dicho daño dependiendo de la severidad del choque térmico. A continuación se describen tres de los modelos más importantes y más utilizados en la caracterización de este comportamiento en materiales cerámicos refractarios.

### 2.3.5.2 Aproximación termoelástica (ATE):

Esta aproximación es de las más simples y es aplicable a sistemas donde la nucleación de fisuras es determinante.

Consiste en calcular las tensiones creadas por una condición térmica y el criterio que se utiliza es que si las tensiones térmicas superan la resistencia a la fractura de un material, este fallará.

En el caso de formas geométricas simples y para cambios de temperatura instantáneos (coeficiente de transferencia de calor  $h=\infty$ ) estas tensiones tienen la siguiente forma [Kingery 1955] [Kingery 1959] [Hasselman 1970] [Kingery 1976] [Davidage 1979]:

$$\sigma = \frac{E\alpha\Delta T}{G.(1-\nu)} \quad (2.11)$$

Donde  $\Delta T$  es el gradiente de temperatura, E es el módulo de elasticidad,  $\nu$  es la relación de Poisson, G es un factor geométrico y  $\alpha$  es el coeficiente de dilatación lineal.

Si el cambio no es instantáneo ( $h=cte$ ), el esfuerzo es una función de h y k (la conductividad térmica del cuerpo) que se expresa en términos del número adimensional de Biot ( $Bi=D.h/k$ ) donde D es una dimensión característica del sistema:

$$\sigma = \frac{h.E.\alpha.\Delta T}{k.G.(1-\nu)} \quad (2.12)$$

En condiciones de temperatura crítica, a la cual la fisura se genera para  $h=\infty$ , se despeja para las dos condiciones antes mencionadas un parámetro llamado gradiente crítico de temperatura.

$$\Delta T_c = \frac{G\sigma_f(1-\nu)}{E.\alpha} \quad (2.13)$$

Cuando  $h=\text{cte}$ :

$$\Delta T_c = \frac{k.G\sigma_f(1-\nu)}{h.E.\alpha} \quad (2.14)$$

De allí se definirán dos parámetros de resistencia al choque térmico de materiales cerámico frágiles.

$$R = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{E.\alpha} \quad (2.15)$$

Siendo R proporcional al  $\Delta T_c$ . El segundo parámetro se define como:

$$R' = R.k = \frac{k.\sigma_f(1-\nu)}{E.\alpha} \quad (2.16)$$

Obviamente el primero se aplica en sistemas con  $h=\infty$  y el segundo para sistemas con  $h=\text{cte}$ . Cuanto mayor es el valor de R o R' mejor será la performance del material cerámico frágil.

El R se asocia con la caída del  $\sigma_f$  (MOR) y del E pero no necesariamente se correlaciona con el comportamiento experimental. En principio es muy difícil obtener condiciones de  $h=\infty$  aunque en probetas lo suficientemente pequeñas es una buena aproximación.

### 2.3.5.3 Modelo de balance energético (ABE):

En el modelo anterior la condición de fractura la da la resistencia a la fractura del material. En este modelo de balance energético la condición estará dada por una energía umbral. Es de interés, establecer no sólo el comportamiento de los materiales en condiciones justo por encima de esta energía umbral, sino que también conocer que sucederá si las condiciones son más severas que dicho límite, o sea, que la energía puesta en juego es muy superior a la necesaria para la nucleación de las grietas.

Esta situación fue estudiada por Hasselman [Hasselman 1963] y Kingery [Kingery 1955]. Asumiendo que el material no está sometido a ninguna energía externa, la única energía disponible para la propagación de grietas es la energía elástica acumulada por el cuerpo antes que la fisura se genere. La propagación de una grieta es un fenómeno fuera del equilibrio y por eso es imposible hacer un balance energético en ese momento, pero se puede asumir que el área de las nuevas superficies generadas por la fisura es proporcional a la energía disponible para su propagación.

En el momento justo antes del inicio de la fisura y de que ésta se propague, la energía elástica acumulada en la pieza ( $W_e$ ) estará dada por:

$$W_e = \frac{\sigma_f^2(1-\nu).V}{E} \quad (2.17)$$

Donde V es el volumen de la pieza. La energía elástica es proporcional al volumen y el factor de proporcionalidad está dado por un factor de tensiones biaxiales.

Por otro lado, la energía superficial de fractura ( $W_f$ ) necesaria para propagar  $N$  grietas a través de una area  $A$  esta dada por:

$$W_f = 2N \cdot A \cdot \gamma_{ef} \quad (2.18)$$

Donde  $\gamma_{ef}$  es la energía efectiva de fractura que es la suma de la energía superficial termodinámica adicionado cualquier otro proceso que consume energía, como la deformación plástica, durante la fractura. Igualando las energías y despejando  $A$  como el área característica del material, la cual será utilizada como criterio de ruptura (si el área transversal de la probeta ( $S$ ) es menor al área característica  $A$ , la pieza fallará.) queda:

$$A \approx \frac{\sigma_f^2 (1-\nu) V}{N \cdot E \cdot \gamma_{ef}} \quad (2.19)$$

En base a este criterio un material será resistente al choque térmico si la relación entre las propiedades globales del material minimiza esta área característica  $A$ . Por lo que se obtienen los parámetros  $R'''$  y  $R''''$ .

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2 (1-\nu)} \quad (2.20)$$

El primero se aplica a materiales con energías superficiales ( $\gamma_{ef}$ ) similares. En caso contrario se propone:

$$R'''' = \gamma_{ef} \cdot R''' = \frac{\gamma_{ef} \cdot E}{\sigma_f^2 (1-\nu)} \quad (2.21)$$

En este marco, materiales con altos módulos de elasticidad ( $E$ ) y energías superficiales ( $\gamma_{ef}$ ) y pequeña resistencia a la fractura ( $\sigma_f$ ) tendrán mejor performance frente a la propagación de grietas casuadas por choques térmicos, en completa oposición con el modelo termo-elástico.

La medida experimental de la energía superficial es el trabajo superficial propuesto por Nakayama [Nakayama 1966]. Por otro lado, es también importante que la iniciación de un gran número de grietas disminuye el grado de propagación de las mismas ya que la energía disponible será repartida en un mayor número de grietas.

Queda claro que el primero de los criterios (ATE) servirá para predecir el comportamiento de materiales donde la etapa limitante sea la nucleación de las fisuras y el segundo (ABE) para situaciones donde la etapa más importante es la propagación de las mismas, en especial en situaciones muy severas. Igualmente la totalidad del comportamiento frente al choque térmico no puede explicarse por estos modelos como si se haría a través de la teoría Unificada de Hasselman [Hasselman 1969 B] [Hasselman 1969].

#### 2.3.5.4 Teoría Unificada de Hasselman (TUH)

La figura 2.20 muestra el comportamiento general de un material cerámico refractario frente a un choque térmico en función de la severidad del mismo, en el cual existe una etapa de fractura estable. Mediante la teoría termoelástica se puede explicar la primera porción de dicho gráfico y así obtener una expresión de  $\Delta T_C$  o severidad mínima para que se evidencie daño en el material. Pero no se puede predecir el resto del comportamiento experimental.

Mediante el criterio del balance energético es posible predecir el grado de daño que sufrirá la probeta para tratamientos lo suficientemente severos. Pero no podemos explicar los otros tramos de la curva, ni el tramo constante entre  $\Delta T_c$  y  $\Delta T_c'$ , ni el aumento gradual del daño a partir de este último.

La teoría unificada de Hasselman [Kingery 1955] [Hasselman 1963 B] [Baudin 1993 A] [Baudin 1993 B] engloba tanto la iniciación como la propagación de las grietas debidas a tensiones térmicas, y permite explicar de manera completa el comportamiento de un material cerámico frágil frente a un choque térmico. La teoría está basada en un criterio de mínima energía potencial similar al utilizado por Griffith para estudiar la fractura de sólidos frágiles [Bradley 1988].

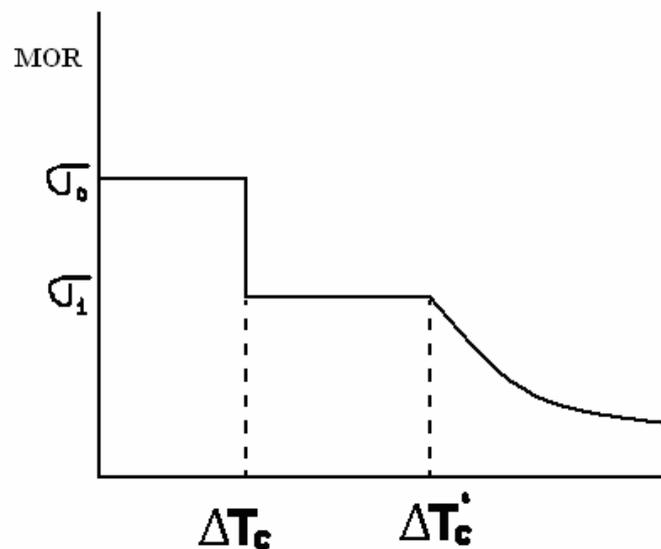


Figura 2.20: Comportamiento frente al choque térmico de un material cerámico frágil. (Esquema).

El primer modelo histórico presentado por Hasselman se aplicó a un sólido homogéneo con  $N$  grietas circulares planas por unidad de volumen, el cual es enfriado uniformemente y se le impide contraerse. Este caso sería igual a una cota máxima de tensiones. Luego en 1971 Hasselman presentó un modelo bidimensional que se ajusta más a la realidad donde las tensiones son generalmente biaxiales ya que es una superficie la que toma la nueva temperatura. Otra ventaja es que este modelo es matemáticamente más simple.

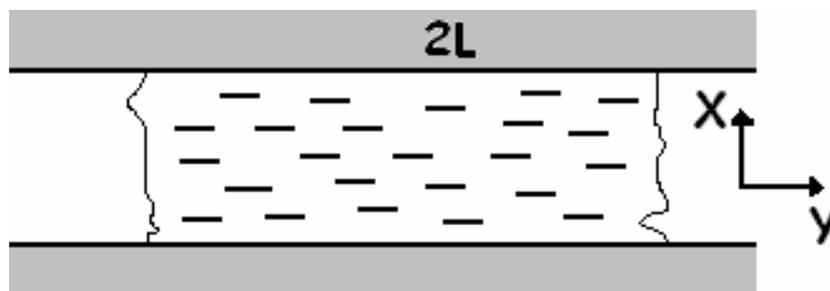


Figura 2.21: Sólido bidimensional de longitud infinita con  $N$  grietas.

Para una placa bidimensional de longitud infinita (figura 2.21), con  $N$  grietas de  $2L$  de largo por unidad de superficie cuya deformación en la dirección  $Y$  está impedida y el material es completamente frágil, el cambio de temperatura es uniformemente y gradual, asumiendo que las grietas no interactúan, la propagación de las  $N$  grietas tendrá lugar cuando:

$$\Delta T = \Delta T_C \quad (2.22)$$

El estado de equilibrio estará dado cuando la energía potencial sea mínima, donde la energía estará dada por la energía elástica y la energía potencial relacionada con la creación de nuevas superficies. Esto se puede resolver tanto para dos como para tres dimensiones.

#### 2.3.5.4.1 Resolución de la teoría unificada de Hasselman en dos dimensiones [Baudin 1993].

Teniendo en cuenta que el módulo de elasticidad de un sólido libre de fisuras ( $E_0$ ) y con  $N$  fisuras ( $E_N$ ), de tamaño  $L$  y relación de Poisson  $\nu$  es:

$$E_N = E_0 \cdot \left( 1 + \frac{16(1-\nu^2)N \cdot L^3}{9(1-2\nu)} \right)^{-1} \quad (2.23)$$

El Módulo final aproximado para dos dimensiones:

$$E_{N2D} = \frac{E_0}{(1 + 2\pi NL^2)} \quad (2.24)$$

La energía elástica por unidad de superficie acumulada en la placa enfriada uniformemente un determinado  $\Delta T$  es

$$W_e = \frac{3\alpha^2 \Delta T^2 E_{N2D}}{2(1 + 2\pi NL^2)} \quad (2.25)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de dilatación térmica. Y la energía potencial superficial estará dada por:

$$W_s = 4\gamma_0 NL \quad (2.26)$$

Donde  $\gamma_0$  es la energía superficial por unidad de superficie.

$$W = W_e + W_s \quad (2.27)$$

Y la condición de fractura será:

$$\frac{dW}{dL} \leq 0 \quad (2.28)$$

Sustituyendo y reordenando se obtendrá una expresión para el  $\Delta T_C$ :

$$\Delta T_C = \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi L \alpha^2 E}} (1 + 2\pi NL^2) \quad (2.29)$$

Reordenando, se obtiene la siguiente expresión para el gradiente de temperatura crítico en

función del tamaño (L) y densidad (N) de grietas:

$$\Delta T_c = \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi L \alpha^2 E}} + 2\pi N L^2 \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi L \alpha^2 E}} \quad (2.29)$$

$$\Delta T_c = \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi \alpha^2 E}} \cdot L^{-1/2} + 2\pi N \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi \alpha^2 E}} L^{3/2} \quad (2.30)$$

Definiendo la siguiente constante  $A_1$ , que es una propiedad intrínseca del material.

$$A_1 = \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi \alpha^2 E}} \quad (2.31)$$

Se observa la relación funcional del gradiente crítico de temperatura en función de N y L. (en un planteo en 2 dimensiones):

$$\Delta T_c = A_1 \cdot L^{-1/2} + 2\pi N A_1 \cdot L^{3/2} \quad (2.32)$$

El primer término es proporcional a  $L^{-1/2}$  e independiente de N y el segundo término es lineal con N y proporcional a  $L^{3/2}$ .

#### 2.3.5.4.2 Resolución de la teoría unificada de Hasselman en tres dimensiones

La energía elástica por unidad de área acumulada en la placa enfriada uniformemente un determinado  $\Delta T$  es [Baudin 1993]:

$$W_e = \frac{3\alpha^2 \Delta T^2 E}{2(1-2\nu)} \quad (2.33)$$

Recordando que el Módulo de elasticidad de una material con N grietas de longitud L y Módulo de elasticidad sin grietas de  $E_0$  se lo puede aproximar por ecuación 2.23, y la energía potencial superficial en tres dimensiones estará dada por:

$$W_s = 2\pi N L^2 \gamma_0 \quad (2.34)$$

Donde nuevamente  $\gamma_0$  es la energía superficial por unidad de superficie.

$$W = W_e + W_s = \frac{3\alpha^2 \Delta T^2 E}{2(1-2\nu)} + 2\pi N L^2 \gamma_0 \quad (2.34)$$

Y la condición de fractura será:

$$\frac{dW}{dL} \leq 0 \quad (2.34)$$

Sustituyendo y reordenando se obtendrá una expresión para el  $\Delta T_c$ :

$$\Delta T_C = \sqrt{\frac{\pi\gamma_0(1-2\nu)^2}{2E_0\alpha^2(1-\nu^2)}} \left[ 1 + \frac{16(1-\nu^2)NL^3}{9(1-2\nu)} \right] [L]^{-1/2} \quad (2.35)$$

Definiendo la siguiente constante  $A_2$ , que es una propiedad intrínseca del material.

$$A_2 = \sqrt{\frac{\pi\gamma_0(1-2\nu)^2}{2E_0\alpha^2(1-\nu^2)}} \quad (2.36)$$

Se observa la relación funcional del gradiente crítico de temperatura en función de  $N$  y  $L$  en un planteo en 3 dimensiones resultaría la expresión de la ecuación 2.37.

$$\Delta T_C = A_2 \left[ 1 + \frac{16(1-\nu^2)NL^3}{9(1-2\nu)} \right] [L]^{-1/2} \quad (2.37)$$

Reordenando:

$$\Delta T_C = A_2 L^{-1/2} + A_2 \left[ \frac{16(1-\nu^2)}{9(1-2\nu)} \right] NL^{5/2} \quad (2.38)$$

El primer término es proporcional a  $L^{-1/2}$  e independiente de  $N$  y el segundo término es lineal con  $N$  y proporcional a  $L^{5/2}$ . La ecuación resultante para 3 dimensiones es similar la solución para 2 dimensiones (ecuación 2.32) con la excepción de la proporcionalidad con el tamaño de las grietas, aunque cualitativamente  $L^{3/2}$  y  $L^{5/2}$  se comportan de manera similar. En ambas soluciones, para un determinado tamaño de grieta ( $L$ ) el gradiente crítico teórico de temperatura es directamente proporcional a la densidad (número) de grietas ( $N$ ). Y para un determinado número de grietas ( $N$ ), el  $\Delta T_C$  presenta un mínimo como se ve en la figura 2.22. La figura 2.22 muestra la relación (para solución de 2D) entre el gradiente crítico de temperatura teórico y la longitud de las grietas, para distintos  $N$ .

Como se mencionó cualitativamente ambos casos son similares y la única diferencia es que la rama derecha del gráfico (la que depende de  $N$ ) es de menor pendiente para la solución de tres dimensiones. Teniendo en cuenta esto último es que graficamos la solución de 2D, además es matemáticamente más simple.

De esta expresión general se pueden hacer dos aproximaciones, una para grietas cortas y otra para grietas largas (figura 2.22).

$$\Delta T_C = \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi L \alpha^2 E}} (1 + 2\pi NL^2) \quad (2.39)$$

Para grietas cortas se puede suponer que:

$$2\pi NL^2 \ll 1 \quad (2.40)$$

Entonces:

$$\Delta T_C = \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi L \alpha^2 E}} (1 + 2\pi NL^2) \approx \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi L \alpha^2 E}} \quad (2.41)$$

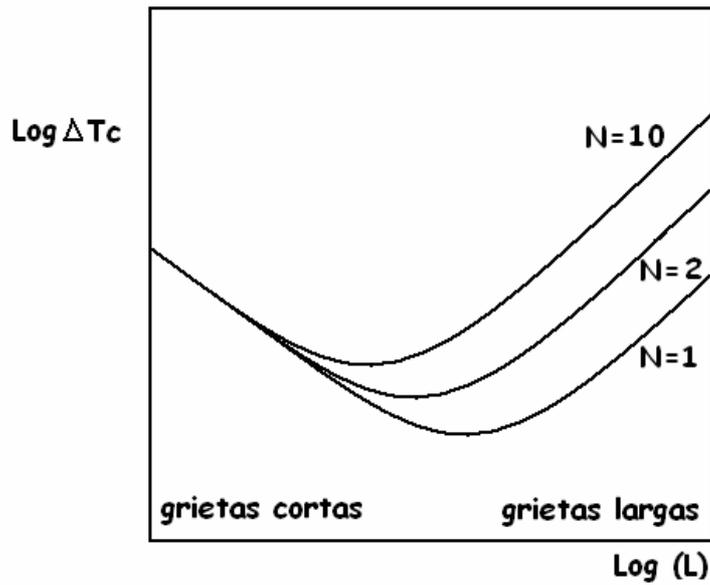


Figura 2.22: Gradiente crítico teórico de temperatura en función de la longitud de las grietas para distintos N (número de grietas por unidad de superficie) (solución de 2 dimensiones).

En consecuencia cualitativamente:

$$\Delta T_c \propto L^{-1/2} \quad (2.41)$$

$$\Delta T_c \neq f(N) \quad (2.42)$$

Representado en el lado izquierdo del gráfico (figura 2.22).

Y para grietas largas es válido asumir que:

$$2\pi NL^2 \gg 1 \quad (2.43)$$

$$\Delta T_c = \sqrt{\frac{8\pi\gamma_0 \cdot N^2 L^3}{\alpha^2 \cdot E}} \quad (2.44)$$

En consecuencia cualitativamente:

$$\Delta T_c \propto L^{3/2} \quad (2.45)$$

$$\Delta T_c \propto N \quad (2.46)$$

Esta expresión describe el lado derecho de la gráfica. Para esta parte de la gráfica es difícil cumplir con la suposición de despreciar la interacción de las grietas.

Volviendo al resultado para grietas cortas:

$$\Delta T_c \approx \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi L \alpha^2 E}} \quad (2.47)$$

Recordando la relación básica de la teoría de Griffith para grietas planas:

$$\sigma_f = \left( \frac{2E\gamma_0}{\pi C} \right)^{1/2} \quad (2.48)$$

Y reemplazando en la expresión 2.47,  $\Delta T_C$  de grietas cortas se convierte en:

$$\Delta T_C \approx \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\pi L \alpha^2 E}} \approx \frac{\sigma_f}{\alpha E} \quad (2.49)$$

Recuperando los parámetros  $R = \Delta T_C$  de la teoría termoelástica (ATE), que analiza la condición de inicio o nucleación de las fisuras es coincidente con el resultado para grietas suficientemente cortas de la teoría unificada de Hasselman.

Otro resultado importante de esta teoría, es derivado de las constantes  $A_1$  (ecuación 2.31) y  $A_2$  (ecuación 2.36) de los resultados de dos y tres dimensiones, cuanto mayor es el valor de estas constantes en sus respectivos casos, mayor sería el valor teórico del gradiente de temperatura crítico ( $\Delta T_C$ ). Se define entonces un nuevo parámetro teórico de resistencia al choque térmico ( $R_{ST}$ ).

$$R_{ST} = \sqrt{\frac{\gamma_0}{\alpha^2 E_0}} \quad (2.50)$$

Cabe destacar que este parámetro no tiene uno equivalente en ninguna de las dos teorías antes mencionadas, la Termoelástica (ATE) ni la del criterio del balance energético (ABE).  $R_{ST}$  es válido para cualquier distribución (número y tamaño) de grietas en un material si es que no varía mucho la relación de Poisson (la cual es una buena aproximación). Igualmente este modelo es válido siempre y cuando existan grietas en el material. Esta aproximación es buena pues la mayoría de los materiales cerámicos presentan defectos que son inherentes a la ruta de procesamiento de los mismos. Por último la figura 2.23 muestra esquemáticamente como cambia la curva de  $\text{Log}(\Delta T_C)$  versus  $\text{Log}(L)$  para distintos valores de  $R_{ST}$ .

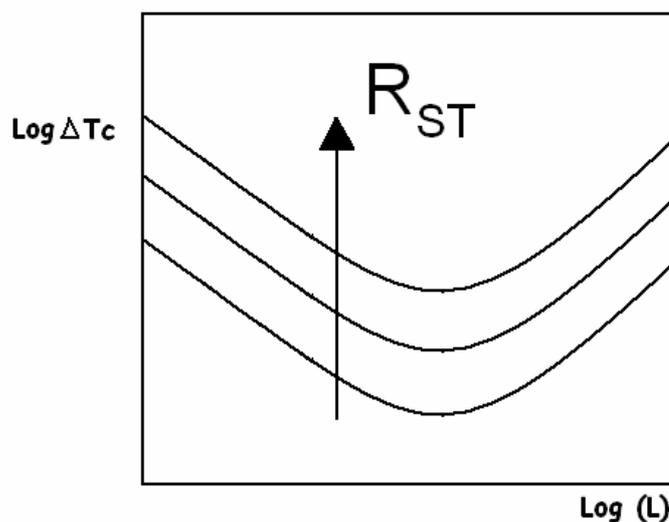


Figura 2.23: Gradiente crítico teórico de temperatura en función de la longitud de las grietas para distintos valores del parámetro teórico de resistencia al choque térmico  $R_{ST}$ .

#### 2.3.5.4.3 Regiones de crecimiento estable e inestable:

La figura 2.24 muestra que en un material sometido a un choque térmico con determinado valor de  $\Delta T$  existirán dos condiciones de distribución y densidad de fisuras ( $N$  y  $L$ ) que serán críticas que se las denomina  $\Delta T_C$  y  $\Delta T_C'$ .

Es decir, para un determinado  $N$ , si el material en cuestión presnetará grietas con un valor de  $L$  entre los valores correspondientes a los valores críticos (entre  $L_0$  y  $L_0'$ ), tendría lugar la fractura o daño.

Es decir, materiales con grietas, de longitudes fuera de este rango, no propagarán sus grietas y no fallaran. Si  $L \leq L_0$  las grietas son pequeñas y no alcanzan a nucleares y si  $L \geq L_0'$  la energía superficial requerida para propagar la grieta será demasiada y no será superada por la energía termoelástica (figura 2.24).

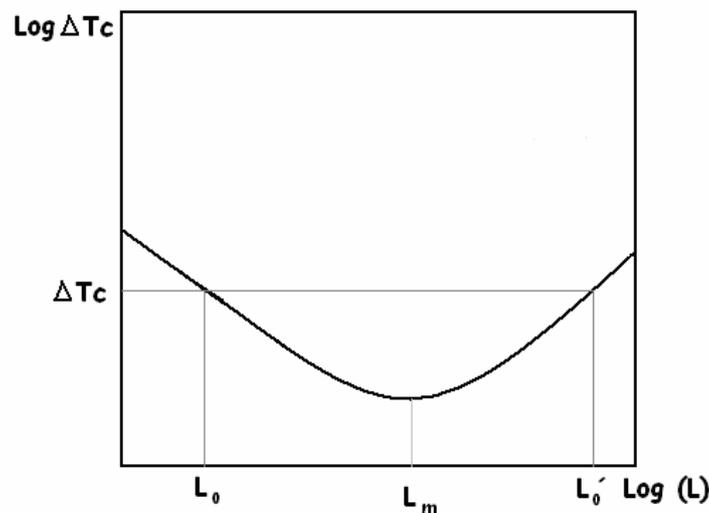


Figura 2.24: Rango de  $L$  en el cual sucederá fractura por choque térmico.

En los materiales con fisuras cuya distribución y densidad ( $L$  y  $N$ ) se encuentren a la izquierda del mínimo ( $L_m$ ) la propagación de las grietas será cinética (pues la energía superará la necesaria para hacer propagar la fisura, el excedente se transforma en energía cinética), y en los que se encuentren a la derecha el crecimiento será cuasi estático.

Un resultado práctico de la teoría unificada es que permite predecir el cambio relativo esperado para una propiedad mecánica por ejemplo la resistencia mecánica o el Módulo de elasticidad en función de la severidad del choque térmico [Hasselman 1969].

Suponiendo que la distribución y tamaño de grietas se encuentre a la izquierda del mínimo de la figura 2.24, la energía que exceda a la resistencia del material se transformara en la energía cinética de la fisura hasta reencontrar el equilibrio, propagándose estática y cinéticamente.

Las figuras 2.25A y 2.25B muestran esquemáticamente la longitud de grieta esperada y el correspondiente descenso de la resistencia mecánica en función del  $\Delta T$ , mostrando que una mínima temperatura ( $\Delta T_C$ ) es requerida para que la fractura se inicie.

Como resultado en el rango  $0 \leq \Delta T \leq \Delta T_C$  no habrá cambio en la longitud de la grieta final ni en la resistencia mecánica. En  $\Delta T = \Delta T_C$  la grieta es iniciada y debido a la propagación cinética la longitud cambia instantáneamente a un nuevo valor. En consecuencia la resistencia mecánica también cambia de manera abrupta. La nueva grieta tiene una longitud subcrítica a  $\Delta T_C$ , en consecuencia un  $\Delta T$  debe ser incrementado hasta  $\Delta T_C'$  antes de volver a propagar la grieta y degradar la resistencia mecánica. Como resultado, en el intervalo  $\Delta T_C \leq \Delta T \leq \Delta T_C'$  no se observa cambio en la resistencia mecánica. Cuando con  $\Delta T \geq \Delta T_C'$  la grieta se propagará cuasi estáticamente con un decrecimiento gradual en la resistencia mecánica con el incremento de  $\Delta T$ . Es decir la figura 2.25B (el comportamiento teórico) coincide con lo observado experimentalmente 2.18.

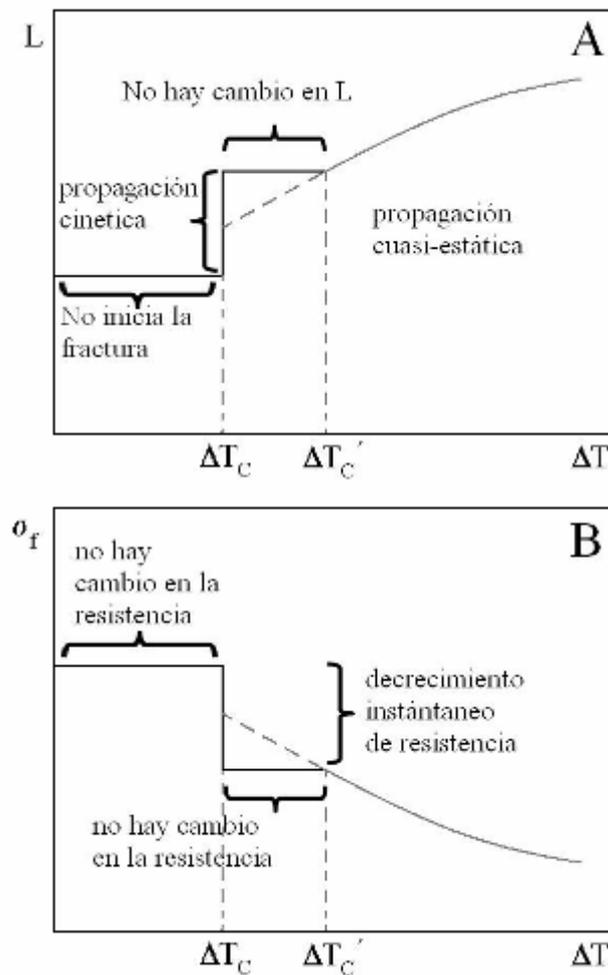


Figura 2.25: Longitud de la grieta ( $L$ ) y resistencia mecánica ( $\sigma_f$ ) en función del gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ).

#### 2.3.5.4.4 Grado de propagación cinética:

Las grietas de longitud menor que la correspondiente al mínimo de la figura 2.24 ( $L_m$ ) se propagan hasta que la disminución de la energía elástica iguala el aumento de la energía superficial por extensión de las grietas.

$$W_e(L_0) - W_e(L_f) = W_s(L_f) - W_s(L_0) \quad (2.51)$$

Donde  $L_0$  y  $L_f$  son las longitudes iniciales y finales de las grietas.

Teniendo en cuenta las definiciones de  $W_e$  y  $W_s$  se puede dar una expresión para la longitud final  $L_f$ .

Para dos dimensiones:

$$\frac{\alpha^2 (\Delta T_c)^2 E}{2} \left( \frac{1}{(1 + 2\pi N L_0^2)^2} - \frac{1}{(1 + 2\pi N L_f^2)^2} \right) = 4 \gamma N (L_f - L_0) \quad (2.52)$$

Para tres dimensiones:

$$\frac{3\alpha^2(\Delta T_c)^2 E_0}{2(1-2\nu)} \left[ \left( 1 + \frac{16(1-\nu^2)N.L_0^3}{9(1-2\nu)} \right)^{-1} - \left( 1 + \frac{16(1-\nu^2)N.L_f^3}{9(1-2\nu)} \right)^{-1} \right] = 2\pi.\gamma.N.(L_f^2 - L_0^2) \quad (2.53)$$

Nuevamente para grietas suficientemente cortas ( $L_m \gg L_0$ ) la expresión se reduce a:

Para dos dimensiones:

$$L_f = \frac{1}{(4\pi.N.L_0)} \quad (2.54)$$

Para tres dimensiones:

$$L_f = \sqrt{\frac{3(1-2\nu)}{8(1-\nu^2)L_0 N}} \quad (2.55)$$

Aplicando la relación de Griffith para grietas planas, se obtiene una longitud final para las grietas inicialmente cortas. Para ambos modelos respectivamente:

$$L_f \approx \frac{\sigma_f^2}{\gamma.E} \quad (2.56)$$

$$L_f \approx \frac{\sigma_f^2(1-\nu)}{\gamma.E} \quad (2.57)$$

El valor absoluto de la longitud final ( $L_f$ ) es inversamente proporcional a la resistencia al choque térmico del material en cuestión. Cabe destacar entonces que la inversa de la expresión para las longitud final en tres dimensiones equivale a la definición del parámetro  $R''''$  de la aproximación derivada de un balance energético (ABE), demostrando que la teoría unificada presentada por Hasselman (TUH) incluye los resultados de las dos teorías anteriores (ATE y ABE).

$$\frac{1}{L_f} \approx \frac{\gamma.E}{\sigma_f^2(1-\nu)} = R'''' \quad (2.58)$$

Resumiendo, de acuerdo con Hasselman el primer modelo (ATE) es aplicable a materiales frágiles donde la iniciación de las grietas es la que determina la RCT. La segunda aproximación (ABE) es aplicable en materiales donde la iniciación de las grietas es inevitable. Los materiales estudiados en el presente trabajo poseen una microestructura bien determinada con granos, poros, bordes de granos, grietas y otros tipos de defectos que son propios y característicos de la vía de proceso elegida. Entonces sería esperable que la segunda aproximación prediga el comportamiento experimental, aunque será también función del tamaño de los mismos, ya que si los defectos inherentes del material antes mencionados son menores que la  $a_c$ , se los considera que están en etapa de nucleamiento, y en consecuencia el modelo apropiado en vez de ABE, sería el de la aproximación termoelástica (ATE).

### 2.3.5.5 Consideraciones finales, respecto a los parámetros teóricos:

El modelo de Hasselman nos permite obtener, a partir de una expresión que toma en cuenta la energía elástica y la energía superficial, las ecuaciones (antes descritas) y derivar de ellas los parámetros de resistencia al choque térmico, los cuales podrán ser utilizados en distintos casos. Para materiales cerámicos frágiles dependiendo en principio del tamaño de las grietas que ya posee el material de antemano se establece:

1. El criterio de la primera derivada de la energía total nos da la condición de desarrollo (nucleación y propagación) de grietas
2. El criterio de la segunda derivada de la energía total nos da el tipo de propagación: semi estática o cinética.
3. Para grietas cortas, se puede dar una expresión para la longitud final de las grietas luego del tratamiento térmico en función de la longitud inicial y la densidad de grietas.

Los parámetros son condensados en la tabla 2.9 y en la figura 2.26 se observa la aplicabilidad de cada uno de los modelos presentados en forma de gráfico.

Tabla 2.9: Resumen de parámetros de resistencia al choque térmico:

<b>Teoría unificada (TUH)</b>	<b>Criterio termoelástico (ATE)</b>	h=∞	$R = \frac{\sigma_f (1-\nu)}{E \cdot \alpha}$
		h=constante	$R' = R \cdot k = \frac{k \cdot \sigma_f (1-\nu)}{E \cdot \alpha}$
	<b>Criterio del balance energético (ABE)</b>	γ (similares)	$R'' = \frac{E}{\sigma_f^2 (1-\nu)}$
		γ (distintos)	$R''' = \gamma_i \cdot R'' = \frac{\gamma_i \cdot E}{\sigma_f^2 (1-\nu)}$
	En todo el rango, siempre que existan las fisuras		

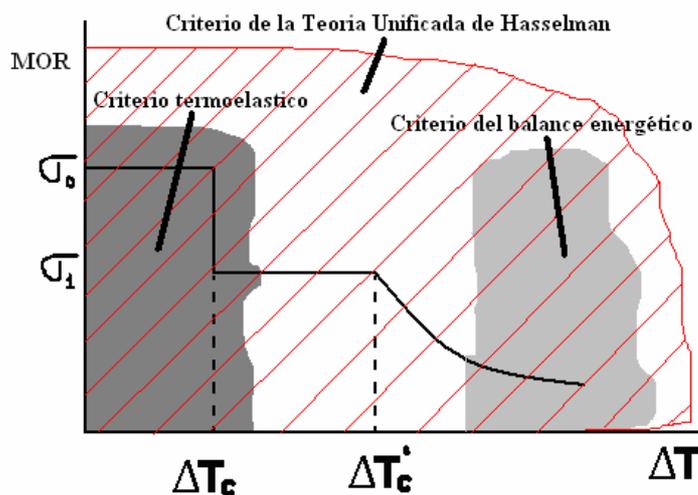


Figura 2.26: Aplicabilidad de los modelos teóricos de resistencia al choque térmico de materiales cerámicos frágiles dentro de la curva RCT.

**2.4 Estrategias para mejorar la RCT de cerámicos refractarios (empírico):**

Muchas de las propiedades de un material están correlacionadas entre sí. Algunas de las

estrategias que se describirán a continuación no son aplicables en todas las situaciones, incluso llevarían a resultados contradictorios, demostrando nuevamente lo complejo que es el comportamiento frente a choques térmicos de materiales cerámicos refractarios. De todas maneras a modo ilustrativo estas estrategias han tenido éxito en casos particulares.

En particular la relación entre este comportamiento y el valor de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales es una cuestión complicada, como se observó luego de las definiciones de los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico ( $R$ ,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  y  $R_{ST}$ ) donde éstos son en algunos casos proporcionales a la RCT y en otros inversamente proporcionales. Luego de la evaluación de este comportamiento, de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales estudiados en el presente trabajo se definirán dos parámetros empíricos que intentaran dilucidar esta cuestión particularmente para los compositos de Mullita Zirconia Zircón.

### 1. Menor coeficiente de dilatación

Cuanto menor sea el coeficiente lineal de dilatación ( $\alpha$ ) de un cerámico sujeto a un cambio brusco de temperatura, menores serán las tensiones térmicas que pudieran dañar la microestructura del material, incluso serán nulas si el coeficiente fuera nulo. Es por su baja dilatación que la Mullita es ampliamente utilizada en aplicaciones con alta sollicitación termomecánica. En consecuencia utilizar materiales con bajo coeficiente de dilatación aumentará la RCT. Los materiales más utilizados tanto como matriz o como segunda fase son los presentados en la tabla 2.10.

Se adicionan tanto como materia prima a la formulación del refractario o se obtienen in situ a partir de una reacción química, como la descomposición de la silimanita o la mullitización a partir de sílice y alúmina.

Tabla 2.10: Materiales con baja dilatación termica.

Material	Coefficiente de dilatación térmica ( $\alpha \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )
Titanato de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ )	$\approx 2$
Zircón ( $\text{ZrSiO}_4$ )	$\approx 4$
Mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )	$\approx 5$

### 2. Menor Módulo de elasticidad

Cuanto menor sea el Módulo de elasticidad ( $E$ ) de un cerámico refractario menor serán el valor absoluto de las tensiones consecuencia del choque térmico.

### 3. Mayor resistencia mecánica

Cuanto mayor sea la resistencia mecánica de un cerámico, mayor será su resistencia al choque térmico puesto que el cerámico resistiera mayores tensiones antes de fallar. Este criterio esta de acuerdo con la teoría termoealastica y a ella responden los cerámicos homogéneos, frágiles y sin defectos Esta estrategia no es muy clara así lo demuestran las definiciones de los otros parámetros teóricos antes descritos, pero en principio puede ser válida, demostrando lo complejos que son los mecanismos puestos en juego en la resistencia al choque térmico de materiales cerámicos.

#### 4. Aumento de la tenacidad

Como ya se mencionó, la tenacidad ( $K_{IC}$ ) es una medida de la resistencia que opone un material a la propagación de las grietas. En consecuencia estará fuertemente ligada a la RCT. En particular cuanto mayor sea la tenacidad de un material mayor será su RCT. En principio todos los mecanismos descritos mediante los cuales se aumenta la tenacidad de un material (capítulo 2.2.1) aumentarán la resistencia al choque térmico de los mismos.

#### 5. Porosidad

La presencia de porosidad es la primera manera de mejorar la RCT, pero es en detrimento de la resistencia mecánica y a la corrosión y/o estabilidad química de un determinado material cerámico refractario. Los poros funcionan como sumideros de las tensiones térmicas que se originan durante el choque térmico. Si estos poros son lo mas pequeños posibles y no interactúan entre ellos no acarrearán otros problemas, ya que la porosidad baja los  $\alpha$  y los E y la conductividad térmica. Haciendo que las tensiones sean menores también.

#### 6. Incorporación de fibras

Otra estrategia simple para evitar la propagación de fisuras largas es la incorporación de fibras a la composición. Estas obviamente deben ser estables en las condiciones de servicio del material, para algunos hormigones han sido probadas con éxito fibras de acero. Las fibras cerámicas tienen mas dificultad en el procesamiento y también serán frágiles, aunque está probada la mejora de la RCT, ya que si se logra que la unión entre la fibra y la matriz sea débil, el efecto “pull out” (desprendimiento) consumirá energía de la fisura, Otra dificultad de la incorporación de fibras es que solo serán efectivas si su orientación es perpendicular a la grieta.

#### 7. Selección de la granulometría

Queda claro que las estrategias mencionadas tienen en común el diseño de la microestructura del material. La selección de los cortes granulométricos de un dado material será determinante en la microestructura final de la pieza, ya que aportarán el tamaño de los defectos inherentes al refractario (interfases, poros, etc.), es decir, determinarán la longitud característica del mismo. El efecto del tamaño y forma de los agregados puede causar una mejora de la RCT por unión de superficies defectuosas, por puenteo y/o deflexión de las grietas.

#### 8. Efecto Forma.

Para una serie de ladrillos refractarios prismáticos, de sección cuadrada de lado (D), y longitud (L) constante, se modeló e intentó optimizar el tamaño del ladrillo manteniendo el espesor de una pared constante, proponiendo que las caras caliente y fría sean las de sección cuadrada. La distribución parabólica de temperaturas en el ladrillo de cara caliente a cara fría es la siguiente [Chandler 2004]:

$$T = ay^2 + by + c \quad (2.59)$$

La figura 2.27A muestra los valores que toman las tensiones paralela y perpendicular al perfil de temperatura en función de la relación L/D. Para ladrillos es más importante la tensión perpendicular a la cara caliente si su menor cara es la caliente y que para placas el esfuerzo paralelo a la cara caliente es el más importante.

Estos resultados son consistentes con los patrones de fractura generalmente encontrados en servicio, esquematizados en la figura 2.27B.

Este comportamiento fue también corroborado por simulaciones computacionales por el método de elementos finitos [Andrev 2003].

Por último también es corroborado con el hecho de que las fibras son prácticamente inalterados por los choques térmicos.

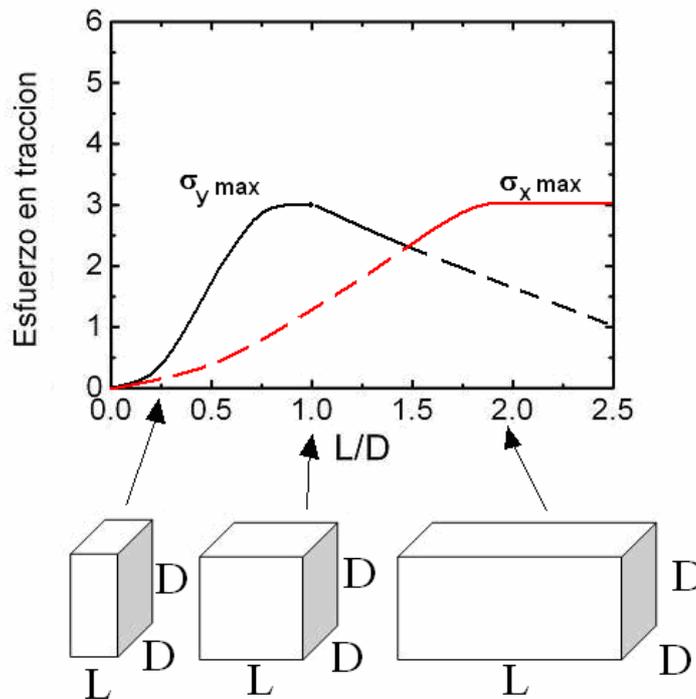
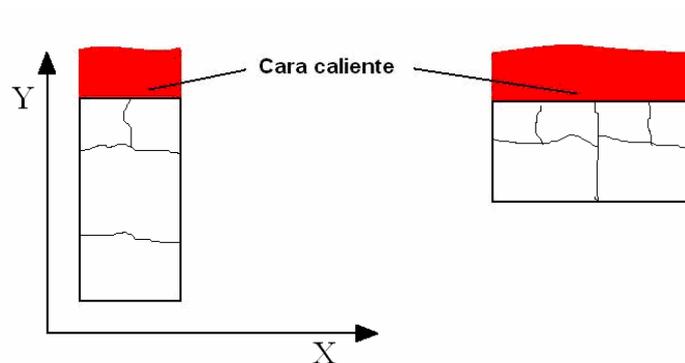
**A****B**

Figura 2.27: (A) Esfuerzos en función de la forma de la pieza. (B) Patrones de fractura de ladrillos en contacto con una cara caliente (esquema).

## 2.5 Últimos avances en los conocimientos de la RCT y la RFT de los cerámicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

El comportamiento frente a gradientes de temperatura de los materiales cerámicos en general, ha sido objeto de estudio desde ya hace varias décadas, ya que en numerosas ocasiones este comportamiento es el que limita su aplicación real. La figura 2.28 muestra una gráfica del número de publicaciones indexadas acerca de la resistencia al choque térmico de materiales

cerámicos en general ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)) de los últimos sesenta años, donde se observa claramente que desde la década del sesenta en adelante el volumen de estudio ha crecido superando en este momento las 100 publicaciones anuales, coincidiendo este avance con la publicación de los resultados teóricos de Hasselman y de su teoría unificada de resistencia al choque térmico de materiales cerámicos frágiles.

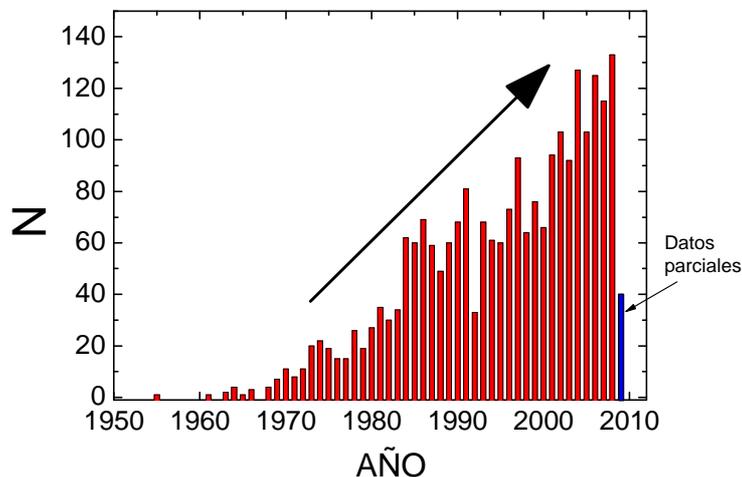


Figura 2.28: Número de publicaciones sobre la resistencia al choque térmico de materiales cerámicos desde 1950.

Como ya se mencionó en la sección 2.4, existen varios modelos teóricos y parámetros propuestos en el marco de estas teorías que siguen siendo aplicados para predecir el comportamiento frente al choque térmico de materiales cerámicos. En dicha sección también se hizo hincapié que dada la complejidad de este comportamiento el ensayo previo es inevitable. A continuación se describirán los resultados de los últimos años en lo que respecta a la evaluación de la resistencia al choque térmico de materiales del sistema de estudio y de su correlación con alguna variable de procesamiento, ya sea composición de fases cristaloquímicas, microestructura y propiedades fisicoquímicas etc.

### 2.5.1 Antecedentes recientes del estudio de la RCT y la RFT de materiales del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

En el 1997, Carbonneau presentó una tesis doctoral en el INSA (Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas) de Lyon, Francia [Carbonneau 1997] sobre un estudio de las propiedades termomecánicas de tres materiales: un material de Zircón, un material de Mullita Zirconia obtenido por reacción sinterización y un material compuesto de Mullita Zirconia Alúmina, también obtenido por reacción sinterización. Dicho estudio consistió en una caracterización exhaustiva de las propiedades mecánicas y de “creep” de estos tres materiales, y en especial se evaluó la evolución de las distintas propiedades mecánicas en función de la temperatura. Se demostró que la cantidad de fase vítrea en los materiales, así como su viscosidad eran determinantes, pero no se estudió la resistencia al choque térmico de los materiales mencionados.

La recopilación bibliográfica con respecto al estudio de estas propiedades y el comportamiento frente al choque térmico de los mismos que se encuentra en aquel trabajo son complementarias (por razones de cronología y temática) con la presentada a en este estudio y son un muy buen punto de partida.

En el 2003 Hamidouche y colaboradores [Torrecillas 1999] [Hamidouche 2003] evaluaron las

propiedades termomecánicas de materiales basados principalmente de Mullita y obtuvieron un  $\Delta T_C$  de 750°C.

Un par de años antes Hamioudouche y colaboradores [Hamidouche 1996] estudiaron las propiedades termomecánicas de composites de Mullita Zirconia, con el objetivo de corroborar la mejora de los comportamientos debido a la incorporación de Zirconia en una matriz de Mullita de cerámicos obtenidas por reacción sinterización de polvos de alúmina y Zircón. Evaluaron  $\sigma_f$ , E,  $K_{IC}$ , a temperatura ambiente y hasta los 1400°C observaron un  $\Delta T_C$  experimental de alrededor de 300°C. El módulo de elasticidad bajó gradualmente con la temperatura reteniendo un 66% de los 15 GPa que presentaba a temperatura ambiente. El decrecimiento de  $K_{IC}$  fue mucho más leve y a temperatura ambiente el material presentó una mayor tenacidad que el material sin Zirconia.

Recientemente el mismo grupo estudió un material basado en Zircón-Mullita [Hamidouche 2007], encontrando que tenía muy buena resistencia al choque térmico así como buenas propiedades termomecánicas en general, es decir tenía propiedades intermedias entre las de los materiales constituyentes. Sakar y colaboradores estudiaron la adición de pequeñas cantidades de Zirconia en un cerámico de alúmina y la influencia en las propiedades termomecánicas del mismo [Sakar 2007] demostrando que por debajo del 10 %mol de adición de partículas submicrónicas de Zirconia se mejora tanto la tenacidad de los materiales de alúmina así como la resistencia mecánica mientras que la elasticidad y la dureza se vieron disminuidas. Los  $\Delta T_C$  experimentales fueron entre 700° y los 900°C y aumentaron gradualmente con la proporción de Zirconia en la composición.

En el 2001 Tripathi y colaboradores estudiaron la resistencia al choque térmico de composites de alúmina Mullita (80 % p/p de alúmina total) con 2-6 % p/p de  $ZrO_2$ , descubriendo que la presencia de Zirconia mejoraba la resistencia al choque térmico y no alteraba significativamente las propiedades termomecánicas de los composites ni la sinterabilidad de los mismos. Además sus resultados de resistencia a la fatiga térmica mostraron una mejora en la retención de la resistencia mecánica con los primeros ciclos, seguida de una reducción gradual [Tripathi 2001]

Aksel estudió la influencia de la Mullita con forma de agujas en la resistencia al choque térmico de materiales a base de alúmina y Mullita, obteniendo una gran mejora en todas las propiedades mecánicas y de fractura así como el comportamiento frente al choque térmico [Aksel 2002 A] [Aksel 2003 B].

En otros trabajos, este mismo autor estudió la influencia del Zircón (como materia prima) en las propiedades mecánicas y en la resistencia al choque térmico de materiales refractarios (porosidad 19%) con fases cristalinas de alúmina, Mullita y Zirconia, y composición química 68.7%  $Al_2O_3$ , 17.9%  $SiO_2$ , 13.4%  $ZrO_2$  83.4% y otro de  $Al_2O_3$ , 16.6%  $SiO_2$ . [Aksel 2002] [Aksel 2002 B] [Aksel 2003 A] [Aksel 2003 C]. Comprobó que las propiedades mecánicas del cerámico con Zirconia como fase cristalina tuvieron menores valores pero su resistencia al choque térmico fue mejorada en un factor de tres, sustentado por una mayor sinterización del material debida a la adición del Zircón. Este autor también concluyó que tanto la iniciación como la propagación de las grietas estaban limitadas debido a otros mecanismos como la transformación martensítica de la Zirconia. Las longitudes de las grietas (inevitables debidas al procesamiento y los tratamientos térmicos) resultaron siempre menores a la longitud crítica. Definitivamente esta serie de trabajos comprobó que la incorporación de Zircón fino mejora la performance de un refractario de alúmina Mullita.

Fargas y colaboradores estudiaron la resistencia al choque térmico de materiales de Zirconia estabilizada con Itria por el método de la indentación, encontrando  $\Delta T_C$  experimentales entre 370°C y 620°C y que la relación entre  $K_{IC}$  y la resistencia mecánica es un buen parámetro para predecir dicho comportamiento [Fargas 2003].

En 2005, Lataste presentó una tesis doctoral nuevamente en el INSA, donde estudio el comportamiento mecánico y la degradación a alta temperatura de dos materiales

pertenecientes al sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , ambos materiales comerciales electrofundidos, uno basado en más de un 90% de Zircón y otro perteneciente a los del grupo AZS, puntualizando particularmente su estudio en los métodos de fractura a alta temperatura de estos materiales.

Gilbert y colaboradores estudiaron tanto desde el punto de vista teórico como el experimental la resistencia al choque térmico de un recubrimiento (“*coating*”) basado en Mullita Zirconia demostrando que son adecuados para dicha aplicación [Gilbert 2008 A] [Gilbert 2008 B].

### **2.5.2 Otros trabajos recientes sobre la resistencia al choque térmico de materiales cerámicos que no pertenecen al sistema de estudio.**

En este mismo sentido Nieto y colaboradores demostraron que la adición de una segunda fase AlN a la alúmina sinterizada mejora la resistencia al choque térmico [Nieto 2004].

Petterson demostró que con adición de “*wiskers*” de hasta un 30 % p/p de Ti(C,N) mejoraba la resistencia al choque térmico de alúmina sinterizada [Pettersson 2003].

También se estudió la resistencia al choque térmico de un compuesto alúmina-Cobre, obteniéndose mejoras por la adición de una fase dúctil a un material frágil. [Wang 2001]. Lo mismo ocurrió con la adición de carburo de tungsteno [Wang 2001B], y TiC [You 2005] y con el molibdeno [Sbaizero 1998] [Sbaizero 2003B] [Sbaizero 2003A].

Ko demostró que la mayor cantidad de finos de un refractario a base de alúmina mejora tanto la resistencia al choque térmico como la resistencia a la fatiga térmica. [Ko 2001]. You obtuvo el mismo resultado [You 2005].

La incorporación de Zirconia a cerámicos basados en MgO, también mejoró notablemente la resistencia al choque térmico de los mismos. [Wen-Cheng 2000]. Además el mismo autor concluyó que la granulometría de los aditivos es importante para obtener dicho beneficio y que puede llegar a influenciar en el mecanismo de fractura térmica.

En el campo de los vidrios de boro recientemente se ha demostrado que tratamientos químicos mejoran la resistencia al choque térmico [Peitl 1999].

Así como Tomba y Cavallieri demostraron que el acabado superficial de discos de alúmina densa influencia la resistencia al choque térmico de estos materiales. [Tomba 2000 A] [Tomba 2000 B] [Tomba 2000 C] [Tomba 2001].

### **2.5.3 Antecedentes recientes con respecto a los modelos teóricos de resistencia al choque térmico de cerámicos frágiles y los parámetros de mérito.**

Con un análisis teórico, Zhao demostró que un material tendría mejor resistencia al choque térmico si [Zhao 2004]: tanto la dilatación térmica como la difusividad térmica son mayores en el centro de la pieza y la elasticidad y la resistencia mecánica de la pieza son menores con respecto a las propiedades de la superficie.

Lu y Fleck, estudiaron desde el punto de vista teórico la resistencia al choque térmico de materiales sólidos, en particular la diferencia entre un material con una distribución de tensiones (defectos, poros microcracks) y lo compararon con el comportamiento de un material con un defecto (grieta) dominante alineado en la dirección de las tensiones térmicas, demostrando que para el primero un criterio basado en la resistencia mecánica es el apropiado y que para el segundo caso lo debería ser el parámetro basado en la tenacidad del material. Otro importante resultado es que además de esto el Biot, es decir la transferencia de calor, también gobierna este comportamiento [Lu 1998].

Collin demostró que la degradación debido a tensiones térmicas en función de la severidad ( $\Delta T$ ) del choque térmico esta dividida en tres etapas: una zona sin degradación, una zona con propagación estable de las grietas y una tercera con propagación inestable de las mismas. [Collin 2000]. Otro aporte al marco de los mecanismos de fractura térmica de un material

refractario fue el de Soboyejo y colaboradores, que confirmaron que la misma no es puramente frágil y que existe una componente de deformación viscoelástica. [Soboyejo 2001].

Con respecto a avances en los modelos teóricos y sus respectivos parámetros, Pettersson y colaboradores presentaron en el 2002 parámetros para ser utilizados para predecir el comportamiento frente al choque térmico evaluados por el método de la indentación. [Pettersson 2002 A] [Pettersson 2002 B].

Recientemente, Kalantar y Fantozzi han estudiado la RCT de cerámicos de ultra alta temperatura, y han encontrado controversias con los modelos clásicos de resistencia al choque térmico, propusieron ellos también que la tenacidad a la fractura de los materiales así como su microestructura influyen en los mecanismos de fractura térmica de los mismos. [Kalantar 2008] y en particular, encontraron una correlación directa entre la tenacidad y la RCT.

Boccaccini y colaboradores estudiaron la resistencia al choque térmico de refractarios del sistema Cordierita-Mullita en el cual encontraron puenteo de grietas mediante mecanismos viscoelásticos. Propusieron incluso un parámetro de degradación asociado a la superficie de los cerámicos, evaluada mediante nuevas técnicas de análisis de imágenes, y la tenacidad de los materiales antes y después de los tratamientos térmicos. [Boccaccini 2008]

Volkov-Husovic y colaboradores aplicaron los modelos tradicionales para varios refractarios comerciales de alúmina y encontraron que los parámetros basados en mecánica de fractura ( $R$  y  $R'$ ) predecían satisfactoriamente la resistencia al choque térmico de estos materiales evaluada experimentalmente por el método de quenching en agua [Volkov-Husovic 1999]. En ese mismo trabajo propusieron una distribución de temperaturas y tensiones en un material sujeto a un cambio brusco de temperatura tipo quenching, del cual derivaron dos nuevos parámetros teóricos de resistencia al choque térmico.

Recientemente Zhi-Hua y colaboradores aplicaron también los parámetros clásicos: el objetivo fue el de evaluar la resistencia al choque térmico de cerámicos compuestos de SiC-BN y lo corroboraron con ensayos experimentales, demostrando que siguen en plena aplicación pero que casi siempre están acompañados con los ensayos experimentales [Yang 2008].

Como ya se mencionó oportunamente existen varios acercamientos teóricos para representar la fractura frágil de materiales cerámicos, de los cuales se destaca los presentados por Hasselman [Hasselman 1969] [Hasselman 1970] [Hasselman 1978], Lu y Fleck [Lu 1998]. Por otro lado se han hecho varios aportes para modelar analíticamente las fracturas debidas al choque térmico de materiales cerámicos [Bahr 1987] [Bahr 1993] [Wu 1993] [Cotterel 1995] [jin 1995] [Jin 1999] [Soboyejo 2001].

También se ha aplicado el método de elementos finitos para poder modelar la evolución de las tensiones térmicas en partes o incluso piezas completas de materiales cerámicos [Rubesa 1999] [Bradley 1987] [Knauder 1990]. Casi todos los esfuerzos se han realizado aplicando una mecánica de ruptura lineal, pero con el objeto de representar mejor el comportamiento de un refractario donde seguramente su microestructura dista mucho de ser homogénea recientemente se ha intentado modelar la misma [Schmitt 2002] y se ha ampliado la modelización a una del tipo multi-escala [Gasser 2005].

#### **2.5.4 Antecedentes de resistencia a la fatiga térmica de materiales cerámicos frágiles (RFT):**

Lejos de poder ser reducida a una propiedad bien definida a la cual se le pueda asociar un valor numérico, la resistencia al choque térmico es un comportamiento de un material que estará asociado a la capacidad del mismo a resistir cambios bruscos de temperatura. Es decir gradientes de temperatura tanto en el espacio como en el tiempo, materiales que en su particular aplicación poseen una cara caliente y una cara fría o que sufren ciclos de

calentamiento y enfriamiento. La capacidad de resistir esta última sollicitación, que degrada por encima de lo aceptable a ciertos materiales, se la denomina resistencia a la fatiga térmica (RFT). Es necesario entonces diseñar un ensayo simple, de bajo costo y con alta repetitividad para evaluar la resistencia a la fatiga térmica de materiales cerámicos.

Existen muy pocos antecedentes de estudio de la resistencia a la fatiga térmica en cerámicos y refractarios. La RFT es una consecuencia extendida de la RCT y muchas veces se las confunde.

La fatiga térmica se estudia realizando la evaluación de la integridad microestructural de un material al que se le realizan sucesivos cambios bruscos de temperatura, ya sea en un ensayo tipo “quenching” como en un ensayo tipo radiación o jet. Esto puede hacerse en condiciones donde un ciclo daña significativamente la microestructura o en condiciones de menor severidad. En este segundo caso el número de ciclos debe ser mucho mayor y es por eso que se suele realizar de la primera manera.

El comportamiento típico de la resistencia a la fatiga térmica de materiales cerámicos fue comparado con otros materiales frágiles hace más de 15 años por Lee y Case [Lee 1992] donde se observó y caracterizó el comportamiento típico de estos materiales.

En lo que respecta a los materiales del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , Panda y colaboradores estudiaron la resistencia a la fatiga térmica de materiales de alúmina por un método de irradiación junto con la influencia del espesor de la probeta y el efecto de la indentación de la misma y realizaron un modelado teórico de elementos finitos. Por último compararon este método con uno tradicional del tipo quenching. [Panda 2002]. Previamente Sherman había estudiado desde el punto de vista teórico el efecto del espesor en la resistencia al choque térmico concluyendo que en probetas más pequeñas se necesitará una mayor diferencia de temperatura para iniciar el daño debido a la incapacidad para generar importantes gradientes de temperatura. [Sherman 2000]. Dentro de los trabajos de Aksel, previamente citados también hay ensayos de fatiga. La misma situación se observó en los trabajos del grupo de Hamidouche, para materiales presentes en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

La fatiga de los materiales de este sistema presenta un comportamiento típico de degradación en los primeros ciclos hasta alcanzar una situación de saturación, es decir no más degradación a partir de determinado ciclo, ya que las grietas generadas actúan como sumideros de energía permitiendo al material disipar la energía térmica/elástica puesta en juego. Es decir esta energía no es suficiente como para poder hacer aumentar la superficie de todas las grietas presentes.

Recientemente, Jun Li y colaboradores presentaron un formalismo diferente para el estudio de la fatiga térmica de materiales refractarios, en el estudio de aleación de TiAl [Li 2007], en el cual definieron parámetros de daño en función de la relación entre los módulos dinámicos de elasticidad y en función de las resistencias mecánicas de los materiales antes y después de un tratamiento del tipo quenching, el cual se demostró que fue útil para la evaluación cualitativa de la resistencia al choque térmico de los materiales estudiados. Vedula y colaboradores previamente en 1998, ensayaron la fatiga térmica de espumas cerámicas. Obteniendo un comportamiento del tipo saturación, bien específico de los materiales frágiles [Vedula 1998]. Además demostraron que aunque la evolución mediante la resistencia mecánica de la integridad de la microestructura es más sensible a los daños, con la evaluación del daño mediante el módulo de elasticidad se obtienen resultados cualitativamente similares.

Se han propuesto métodos de evaluación de resistencia al choque térmico y de resistencia a la fatiga térmica basados en un test de indentación a partir de la longitud de las grietas generadas por una determinada indentación y se utiliza la misma para evaluar la degradación del material en función de tratamientos térmicos severos tipo quenching, pero la desventaja que tiene este método es que las propiedades superficiales no siempre son representativas de las del seno del material. [Fargas 2003].



## Capítulo 3

### Materias primas y técnicas experimentales

#### 3.1 Materias primas.

La tecnología cerámica ha evolucionado a tal punto que el verdadero “know-how” estará dado por el procesamiento, ya que no depende tan fuertemente de las materias primas disponibles en un determinado lugar, como si lo era en la época de las porcelanas donde sólo los fabricantes que disponían de caolines de alta calidad lograban los mejores productos. [Queiroz 2005] [O’Connor 2007]. En los materiales cerámicos técnicos de avanzada y en muchos de los materiales refractarios ya casi no se utilizan los minerales tal cual se los encuentra, sino que se los somete a tratamiento de concentración y purificación, y de esta manera las materias primas tradicionales de los materiales cerámicos se convierten en productos industriales básicos llamados “*commodities*” y en algunos casos, en los que la materia prima es de alta pureza, “*specialties*”. Las materias primas utilizadas en el presente trabajo de tesis se incluyen dentro del primer grupo y algunos de los aditivos utilizados como los dispersantes pertenecen al segundo grupo.

En el presente trabajo de tesis en el que han sido estudiados materiales pertenecientes al sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , se usaron solo cuatro materias primas, que serán descritas y cuyas principales características se ven en la tabla 3.1.

#### 3.2 Técnicas experimentales y ensayos realizados a las materias primas.

En la siguiente sección se describirán someramente las técnicas y ensayos explicitando las condiciones experimentales que fueran relevantes. En algunos casos, como la difracción de Rayos X (DRX), fue utilizada tanto a las materias primas como en la caracterización de los materiales (sección 3.3).

- **Distribución de tamaño de partículas.**
- **DRX, Difracción de Rayos X.**
- **Cuantificación de las fases cristalinas por el método de Rietveld.**
- **Recocido (*annealing*) y cuantificación de fases cristalinas por el método de Rietveld.**

Tabla 3.1: Materias primas y sus propiedades.

	<b>Zircón</b>	<b>Mullita</b>	<b>Alúmina</b>	<b>Mullita Zirconia</b>
<b>Nombre comercial:</b>	Mahlwerke, Zircónium Silicate (Harina de Zircón).	M72 MC Simulox, (Mullita sintética)	A2G	MUZR (Mullita Zirconia electrofundida)
<b>Fabricante, país de origen.</b>	Kreutz, Mikron, Alemania	Nabaltec, Alemania	ALCOA, EE.UU.	ELFUSA, Brazil
<b>Método de obtención.</b>	Purificación de Zircón natural	Síntesis a partir de SiO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Proceso de Bayer	Electrofusión de alúmina y Zircón
<b>D<sub>50</sub>.</b>	2µm	2-3µm	0.5 µm	D≤44 µm (Malla 325)
<b>Densidad</b>	4.56 g/cm <sup>3</sup>	3.13 g/cm <sup>3</sup>	3.93 g/cm <sup>3</sup>	3.71 g/cm <sup>3</sup>
<b>Punto de Fusión (°C)</b>	2200	1840	≤2000	1850
<b>Composición química (Brindada por fabricante)</b>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		≥72	99,30	44,02
TiO <sub>2</sub>	≤0,15		0,01	0,29
SiO <sub>2</sub>	33-34	≥20	0,04	17,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0,10	0,2	0,04	0,11
MgO		0,2	0,01	0,09
CaO		0,2	0,03	0,18
Na <sub>2</sub> O		0,5	0,54	0,16
K <sub>2</sub> O		0,5	0,01	0,04
ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	64,5-65,5		0,01	39,13

### 3.2.1 Distribución de tamaño de Partícula.

La caracterización de un polvo se completa conociendo su distribución de tamaño de partículas. Ésta, se representa gráficamente basándose en el porcentaje acumulativo de tamaños mayores o menores en relación con los diámetros de las partículas, o bien, es factible representarla como la distribución de cantidades presentes en cada unidad de diámetro en función de varias magnitudes del mismo. Se acostumbra comúnmente utilizar una base de peso para el porcentaje, pero existen algunos datos en la literatura en los que se emplea la frecuencia o número de partículas.

Para el estudio de la distribución de tamaños de partícula se utilizó un Sedígrafo (Sedigraph 5000D). Este equipo en particular grafica el porcentaje en masa de partículas con diámetro de Stokes inferior a la correspondiente. El instrumento funciona básicamente con la medida de la variación de intensidad transmitida de un haz de rayos X que penetra y atraviesa una celda, la cual contiene una suspensión. La variación de esta intensidad es provocada por la disminución progresiva de la concentración de partículas en suspensión que ocurre en la celda a medida que transcurre el tiempo.

Por medio de la utilización de la Ley de Stokes se calcula la velocidad de sedimentación para el diámetro máximo de partículas en la suspensión. Finalmente se grafica el tamaño de partícula en función del porcentaje acumulado.

### 3.2.1.1 Molienda de atrición y sedimentación.

Para los procesos de molienda se utilizó un molino de atrición con bolitas de Zircón de 1 mm de diámetro. El volumen del molino es de 1000 mililitros y está fabricado con Teflón para evitar contaminaciones. Las paletas del rotor, fabricadas en el mismo material, son anillos excéntricos paralelos al plano del cilindro y giran a una velocidad constante de 400 rpm.

Las moliendas consistieron en “batchs” de 100 ml de agua destilada con 110 gramos de solido y 500g de elementos moledores de zirconia. Los tiempos de molienda fueron de 45 horas.

Previamente y debido a que el tamaño promedio de partícula del material de partida fue superior al tamaño deseado (Malla menor a 325), fue necesario realizar una clasificación de tamaños por sedimentación seguida por la molienda de atrición descrita.

La sedimentación se realizo con agua destilada en suspensiones de 5 % en peso a pH  $\approx$ 9. (NH<sub>4</sub>OH) esperando 17 minutos y tomando los 10 cm. superiores por sifón [Temoche 2002].

Las distribuciones de tamaño de partícula de las materias primas utilizadas para la elaboración de las suspensiones concentradas se mostraran en la sección 3.4.

### 3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Es la técnica más utilizada para la identificación estructural o cristalográfica de materiales y materias primas, que se basa en la comparación con patrones reportados en literatura. Consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre una muestra y medir la intensidad de haz que ha sido difractado de acuerdo a la ley de Bragg:

$$\frac{n\lambda}{2} = d \cdot \sin(\theta) \quad (3.1)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo, d es la distancia entre planos cristalinos y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

La intensidad de los rayos X difractados se mide como una función del ángulo de difracción y la orientación de la muestra. De este modo se puede identificar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en un material, es decir, es principalmente de carácter cualitativo.

En el presente trabajo las determinaciones de los espectro de difracción se llevaron cabo en difractómetro Philips 3020 modelo PW 10, y sistema X`Pert empleando la radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0.154056$  nm) y filtro de Ni, operando con 40 kV y 20 mA. El barrido se realizó en todos los casos en pasos de 0.02° (2 $\theta$ ) y 1 segundo por paso, en el intervalo de 2 $\theta$  desde 5° a 70°. La base de datos utilizada en el presente trabajo fue la de ICDD (Internacional Center of Diffraction Data). Las tarjetas de las fases utilizadas en el presente trabajo se muestran en el apéndice A.

La cuantificación de las fases cristalinas en los materiales y las materias primas se realizó mediante el método de Rietveld.

Para poder evaluar las fases no cristalinas tanto de los materiales como de las materias primas comerciales utilizadas en el presente estudio se realizó un tratamiento de “annealing” o recocido. Este ensayo consistió en llevar a los materiales a 100°C por debajo de la temperatura de sinterización, en este caso 1500°C, durante un periodo prolongado, (15 horas), con el objetivo de que estas fases cristalicen. Luego se identificaron las fases cristalinas presentes por DRX y se determinaron cuantitativamente por medio del método de Rietveld descrito a continuación.

### 3.2.3 Método de Rietved, método cuantitativo.

Difracción de rayos X es una técnica ampliamente aplicada para la caracterización de

materiales cristalinos. El método ha sido tradicionalmente usado para análisis cualitativo, cuantitativo de fases y para la determinación de la estructura cristalina. En años recientes sus aplicaciones han sido extendidas a la determinación de imperfecciones en la estructura y medidas de stress residual.

En 1969 Rietveld [Rietveld, 1969], desarrolló un método para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones. Actualmente, su uso se ha extendido a la realización de análisis estructurales, determinación de defectos cristalinos, medición de parámetros reticulares y análisis cuantitativo en difracción de rayos X.

El método consiste en ajustar, punto a punto, las intensidades experimentales ( $y_i^{obs}$ ) correspondientes a todo el espectro, con las calculadas ( $y_i^{cal}$ ) en base a un determinado modelo de estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra. Los parámetros incluidos en el modelo utilizado son refinados hasta obtener el mejor ajuste de cuadrados mínimos de los miles de  $y_i$  pertenecientes al difractograma. La cantidad minimizada es el residual  $R_y$ , cuya definición se muestra en la ecuación 3.2:

$$R_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad (3.2)$$

Con el peso estadístico  $w_i = 1/y_i^{obs}$

La sumatoria es sobre todos los puntos del diagrama de rayos X, con las intensidades calculadas según la ecuación 3.3.

$$y_i^{cal} = \sum_p S_p \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.3)$$

Donde  $S_p$  es el factor de escala de la fase  $p$ ,  $K$  representa los índices de Miller para una reflexión de Bragg,  $L_K$  contiene los factores de Lorentz, Polarización y multiplicidad,  $\varphi_K$  es la función del perfil de la reflexión,  $P_K$  es la función de orientación preferencial,  $A$  es un factor de absorción,  $F_K$  es el factor de estructura de la  $K$ -ésima reflexión de Bragg e  $y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el punto  $i$ .

El análisis cuantitativo se realiza a partir de los factores de escala refinados para cada fase ( $S_i$ ) de acuerdo con la ecuación 3.4.

$$W_i = \frac{S_i (ZMV)_i / \tau_i}{\sum_p S_p (ZMV)_p / \tau_p} \quad (3.4)$$

Donde:  $W_i$  es la fracción en peso de la fase  $i$ , la suma se extiende sobre todas las fases presentes y  $S_i$ ,  $Z_i$ ,  $M_i$ ,  $V_i$  y  $\tau_i$  son el factor de estructura, el número de moléculas por celda unidad, el peso molecular, el volumen de la celda y el factor de corrección por absorción másica de las partículas para la fase  $i$ , respectivamente.

Para el análisis cuantitativo de las fases cristalinas de las materias primas y de los composites obtenidos por el método de Rietveld, se utilizó polvo obtenido por molienda en mortero de ágata, para la realización de los espectros de difracción de rayos X. El barrido sobre el espectro total, fue realizado entre  $3^\circ$  y  $70^\circ$  con paso de  $0.02^\circ$  y 2 seg/paso.

Para realizar la cuantificación de las fases por el método de Rietveld, los difractogramas fueron analizados con el programa FULLPROF [Rodríguez 1990].

Los datos cristalográficos de inicio para cada fase fueron extraídos de la literatura. La secuencia de refinamiento se comenzó con el ajuste del corrimiento en  $2\theta$  por desplazamiento

vertical de la muestra. Posteriormente se refinaron secuencialmente para cada fase: los factores de escala, las constantes de celda, los parámetros para el cálculo del ancho de altura mitad (FWHM), los coeficientes de la función de pico (pseudo Voight), y la orientación preferencial, con la función de March [Young 1996].

### 3.3 Técnicas de caracterización de los compositos obtenidos.

Las técnicas de caracterización de los materiales utilizadas fueron las siguientes:

- **Densidad en verde.**
- **Densidad aparente.**
- **Absorción de agua.**
- **Porosidad abierta.**
- **Resistencia a la flexión en tres puntos ( $\sigma_f$ )**
- **Módulo de elasticidad dinámico (E)**
- **Factor de tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ )**
- **Energía superficial de iniciación ( $\gamma_{NBT}$ ).**
- **DRX, Difracción de Rayos X.**
- **Método de Rietveld.**
- **Microscopio electrónico de Barrido (MEB; SEM) ( con EDAX)**

#### 3.3.1 Densidad en verde:

La densidad de las piezas secas, luego del conformado, también denominada densidad en verde o en crudo de las probetas consolidadas por el método de colado en yeso de suspensiones acuosas fue realizada por el método de Arquímedes utilizando mercurio.

El procedimiento seguido fue:

Se pesó la probeta seca en una balanza analítica.

Se midió el peso de mercurio desplazado por inmersión de la pieza.

Conocido el valor de la densidad del mercurio a la temperatura del ensayo, se calculó el volumen del mismo desplazado que corresponde al volumen aparente de la probeta.

La densidad se obtuvo como el cociente entre el peso de la probeta (gramos) y el volumen aparente de la pieza ( $\text{cm}^3$ ).

Se midió la variación de la densidad a lo largo de la pieza para verificar que durante el proceso de colada no se produce la segregación de los componentes debido a la sedimentación de las partículas, es decir, que en la base de la probeta no se concentren las partículas de mayor tamaño o densidad.

#### 3.3.2 Densidad aparente, Absorción de agua y Porosidad abierta.

La medida de estas propiedades texturales de los materiales estudiados fue realizada por el método de Arquímedes de inmersión en agua (ASTM C373-88-2006).

La densidad aparente (D) o peso específico (bulk density) es el cociente entre el peso de la muestra seca y su volumen aparente (incluyendo los poros) se expresa en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; en la ecuación 3.5.

$$D = \frac{P_s}{P_{sat} - P_{susp}} \quad (3.5)$$

Donde  $P_s$  es el peso seco de la probeta  $P_{sat}$  el peso de la probeta saturada de agua y  $P_{susp}$  es

el peso de la probeta suspendida en agua.

La porosidad abierta (P) es el cociente entre el volumen de los poros abiertos y el volumen del material. Se expresa porcentualmente de la siguiente manera (ecuación 3.6):

$$P = \frac{P_{sat} - P_s}{P_{sat} - P_{susp}} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Se realizaron las medidas por duplicado en piezas de aproximadamente 5,000 gramos,

### 3.3.3 Resistencia a la flexión en tres puntos ( $\sigma_f$ ).

La resistencia a la flexión, generalmente llamado módulo a la flexión o MOR, es uno de los parámetros más difundidos para caracterizar la resistencia mecánica de materiales cerámicos. En este estudio, las medidas de resistencia a la flexión de los materiales estudiados fueron realizadas en una maquina de ensayos mecánicos universal (Universal testing machine INSTRON 4483) siguiendo los lineamientos de la norma (ASTM C1161-02).

La resistencia mecánica  $\sigma_f$  se calcula de acuerdo con la ecuación 3.7.

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot Q \cdot l}{2 \cdot w \cdot e^2} \quad (3.7)$$

Donde Q es la carga final de rotura (Newton),  $l$  es la luz de apoyo,  $w$  es el ancho y  $e$  es el espesor de la probeta. La velocidad de aplicación de la carga fue 0.1 mm/min. Las probetas utilizadas fueron de ancho y espesor ambos entre 3 y 8 mm y entre 45 y 50 mm de largo total (L). En el presente estudio  $\sigma_f$  se expresó en MPa. La evaluación de la resistencia a la flexión se realizó en 5 probetas para cada material.

### 3.3.4 Módulo de elasticidad dinámico (E)

El módulo de elasticidad de los materiales fue una de las propiedades más importantes en el desarrollo de la presente tesis, y fue medido por el Método de Excitación por Impulso, que es una variación del método de resonancia. [Aula 1953] [Sakata 1995] [ASTM 1259], donde en vez de un emisor constante de frecuencia variable, se excita al cuerpo con un golpe. La recuperación de su equilibrio la hará en forma de una senoide amortiguado alrededor de la posición de equilibrio, de la cual se puede calcular fácilmente el período y la frecuencia fundamental. Si se conocen las dimensiones de la pieza, se puede saber el valor de las constantes elásticas del material.

Los detectores son de dos tipos: un sensor piezoeléctrico, de contacto, o por sonido a través de un micrófono.

El esquema del sistema de medida para la evaluación de E, se muestra en la figura 3.1 donde la barra se apoya sobre soportes perpendiculares a una distancia de 0,224 de la longitud de la misma (coincidente con los nodos del modo normal de vibración).

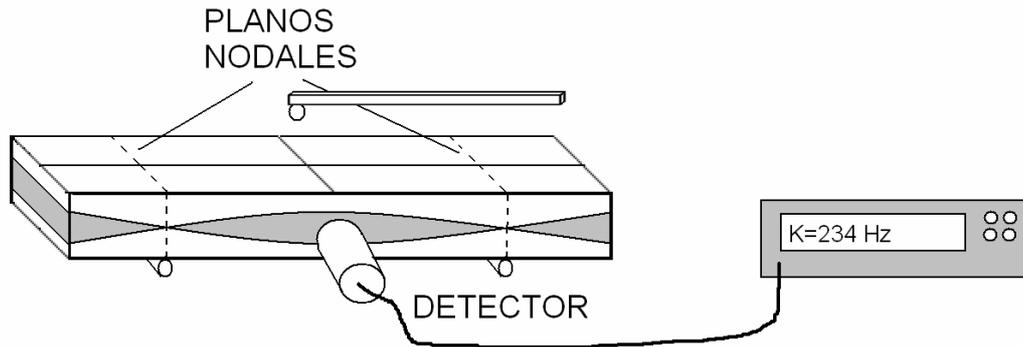


Figura 3.1: Esquema del sistema utilizado en el método de excitación por impulso para la evaluación de E en una probeta prismática.

El módulo de elasticidad de una barra está dado por la ecuación 3.8 donde:

E = módulo de Young.

m = masa de la barra.

w = ancho de la barra.

L = longitud de la barra.

e = espesor de la barra.

$f_f$  = frecuencia fundamental en Hz.

$T_1$  = factor de corrección.

$$E = 0.9465 \cdot \left( \frac{mf_f^2}{w} \right) \cdot \left( \frac{L^3}{e^3} \right) T_1 \quad (3.8)$$

El factor de corrección  $T_1$  viene dado por la ecuación 3.9.

$$T_1 = 1 + 6.585(1 + 0.2023 \mu + 2.173 \mu^2)(e/L)^2 - 0.868(e/L)^4 - \left[ \frac{8.340(1 + 0.2023 \mu + 2.173 \mu^2)(e/L)^4}{1.000 + 6.338(1 + 0.1408 \mu + 1.536 \mu^2)(e/L)^2} \right]$$

(3.9)

Si la relación entre la longitud y el espesor de la barra es suficientemente grande ( $L/e > 20$ ) la expresión de la ecuación 3.9 se simplifica a la ecuación 3.10.

$$T_1 = \left[ 1.000 + 6.585 \left( \frac{e}{L} \right)^2 \right] \quad (3.10)$$

De la misma manera hay algoritmos para otras geometrías simples, como los discos, placas cuadradas o anillos.

Los Módulos de Elasticidad (E) de los materiales estudiados se midieron mediante este método con un equipo marca GrindoSonic, Modelo MK5 "Industrial" (<http://www.grindosonic.com>) según lineamientos de la norma ASTM C1198. La geometría de las probetas fue la misma (3-8 x 3-8 x 45-50 mm<sup>3</sup>) y el detector utilizado en todos los casos fue el micrófono. Los valores de E se expresaron en GPa. La evaluación del módulo de elasticidad se realizó en 20 probetas para cada material estudiado.

Una foto del equipo se muestra en la figura 3.2.



Figura3.2: Equipo de ensayo de módulo de elasticidad por excitación por impulso Grindosonic modelo Industrial.

### 3.3.5 Tenacidad a la Fractura ( $K_{IC}$ ) y energía superficial de iniciación ( $\gamma_{NBT}$ )

Ambas propiedades fueron determinadas por el método de la entalla (Single edged notched beam). [Pastor 1993] [Harmuth 1994] [Kübler 1997]; fueron calculados a partir de ensayos de flexión en tres puntos de probetas en forma de barras entalladas con disco de diamante de 0.3 mm de espesor. Las dimensiones de las probetas fueron las mismas de los otros ensayos. Por cada determinación se usó un mínimo de 6 probetas con entallas de profundidad variable (C) de entre 0.30 mm y el 40 % del espesor de las mismas. La velocidad de desplazamiento fue de 0.1 mm/min. Los valores del factor de tenacidad a la fractura fueron calculados en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

Se empleó una máquina de ensayo mecánico (Universal testing machine INSTRON 4483). En esta método la tenacidad se calcula a partir de la ecuación 3.11.

$$K_{IC} = \frac{3QLC^{1/2}}{2we^2} \left[ A_0 + A_1 \left( \frac{C}{e} \right) + A_2 \left( \frac{C}{e} \right)^2 + A_3 \left( \frac{C}{e} \right)^3 + A_4 \left( \frac{C}{e} \right)^4 \right] \quad (3.11)$$

Donde Q es la carga final crítica, L la luz de apoyo, C es la longitud de la entalla, w el ancho de la probeta, e es el espesor de la probeta,  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  y  $A_4$  son funciones de las dimensiones de la probeta y sus definiciones se muestran en las ecuaciones 3.12-3.16.

$$A_0 = 1.9 + 0.0075 \cdot \left( \frac{L}{e} \right) \quad (3.12)$$

$$A_1 = -3.39 + 0.08 \cdot \left( \frac{L}{e} \right) \quad (3.13)$$

$$A_2 = 15.4 - 2.175 \cdot \left( \frac{L}{e} \right) \quad (3.14)$$

$$A_3 = -26.24 + 0.2815 \cdot \left( \frac{L}{e} \right) \quad (3.15)$$

$$A_4 = 26.28 - 0.145 \cdot \left( \frac{L}{e} \right) \quad (3.16)$$

Finalmente con el valor de  $K_{IC}$  y el de E se calcula el valor de la energía superficial de iniciación ( $\gamma_{NBT}$ ) a partir de la ecuación 2.5.

### 3.3.6 Análisis microestructural de materiales estudiados:

El estudio de la relación entre la estructura y las propiedades macroscópicas es un factor importante en el desarrollo de los materiales cerámicos. La microestructura del material constituida por las fases cristalinas, los poros, la fase vítrea, los bordes de grano, etc. afectan tanto las propiedades como los comportamientos del material (propiedades mecánicas y de fractura, conductividades térmica, y eléctrica, resistencia química y al choque térmico, etc.). Estos aspectos microestructurales dependen de factores tales como la naturaleza química y cristalológica de las materias primas y el procesamiento del material. Dentro de este marco será primordial tener una caracterización microestructural para cualquier estudio de materiales, ya que no sólo nos dará cuales son las fases sino que también la configuración de las distintas fases presentes. Es decir, permite identificar si las fases constituyen matrices continuas o fases dispersas, así como evaluar la isotropía de las mismas. Además, la forma de los granos puede llegar también a influenciar las propiedades del material.

En segundo lugar al aplicar técnicas complementarias como EDAX, se puede hacer una caracterización química local [Elsner 1999].

#### 3.3.6.1 Preparación de las muestras para el microscopio electrónico de barrido (MEB)

En el presente trabajo de tesis se realizó el análisis microestructural con las siguientes condiciones experimentales:

- Se cortaron secciones transversales de las probetas prismáticas con un disco de diamante por vía húmeda.
- Las probetas luego fueron montadas en resinas epoxi específica (Araldite). De esta manera es más fácil manipularlas y mejora notablemente la retención de las aristas de las probetas.
- El desbaste grueso se hizo con abrasivo fijo a base de carburo de silicio (en seco).
- Luego se realizó un segundo desbaste con polvos de carburo de silicio de distintas granulometrías durante por lo menos 5 minutos cada uno, en manera descendente en el tamaño del elemento desbastador, (malla 400, malla 600, malla 1000). En estos 3 casos por vía húmeda.
- Por último se realizó un pulido con pastas diamantadas sobre telas marca Buehler. También con diámetro descendente, desde 15  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  1 micrón y un cuarto de micrón, con aceite para pulido marca Buehler. Por último, como regla general, la cantidad de tiempo invertido en un paso del pulido de un material debe ser suficiente como para borrar las huellas del paso anterior.

En todas las ocasiones se compararon las micrográficas de las probetas pulidas con las mismas luego de un tratamiento del tipo “etching” químico, con el cual se revelaron los bordes de grano de las microestructuras a través de un tratamiento con ácido fluorhídrico (HF) y ácido clorhídrico (HCl) al 50%.

#### 3.3.6.2 Microscopio electrónico de barrido (MEB).

Generalmente se usaron los 2000 aumentos debido a la microestructuras presentadas por los materiales de estudio, donde los diámetros se encontraban entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ . En todos los casos se depositó una capa conductora de oro.

Los equipos utilizados en el presente trabajo de tesis fueron:

- SEM- Jeol JSM 6360 LV.
- Quanta 200 MK2 Series de FEI.

### 3.4 Resultados de la caracterización de las materias primas.

#### 3.4.1 Distribución de tamaño de partícula.

El objetivo del presente trabajo es el de estudiar una gran familia de materiales donde la variable de procesamiento elegida es la composición química de los mismos, en otras palabras es la intención de este trabajo mantener constantes la mayor cantidad de variables de procesamiento y así poder estudiar la influencia del cambio de composición de los materiales en sus propiedades y comportamientos. Es así que con el objetivo de mantener una microestructura similar en los materiales la granulometría de partida debe ser equivalente en todos los casos. En consecuencia, los defectos microestructurales de los materiales eran en todos los casos del orden de magnitud de la dimensión de los granos de partida, teniendo en cuenta que el método de procesamiento es la sinterización directa.

Como se mencionó anteriormente algunas de las materias primas fueron utilizadas directamente con la granulometría original y a otras se le hicieron selecciones por decantación y/o moliendas en molino de atrición.

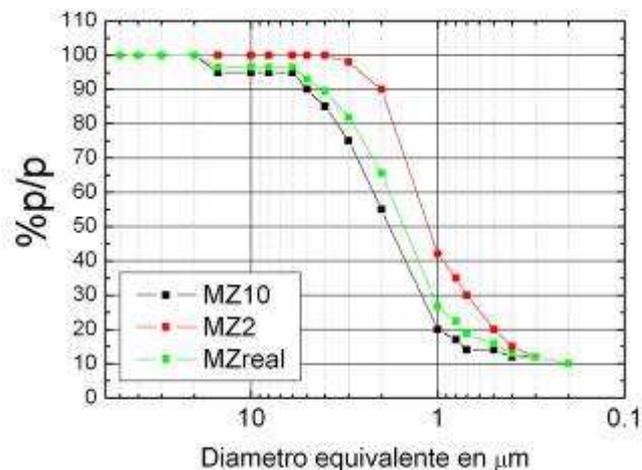


Figura 3.3: Distribución del tamaño de partícula de la Mullita Zirconia electrofundida en condiciones utilizadas en el presente trabajo (MZreal) y seleccionada por sedimentación (MZ10 y molida por atrición (MZ2)).

La curva granulométrica final de las materias primas utilizadas se muestra en la figuras 3.3 y 3.4. Los granos de Mullita Zirconia fueron separados por decantación para encontrar una fracción menor a 10μm, la cual se denominó MZ10. A este polvo se lo molió por atrición durante 48 horas y se obtuvo un polvo con diámetro equivalente menor a 2μm, fracción que se denominó MZ2, luego se realizó una mezcla (llamada MZreal o simplemente MZ) de ambas fracciones con un 30% en peso de la fracción mas fina. Esta mezcla es la que se usó como materia prima en el presente estudio y su curva granulométrica se muestra en la figura 3.4. A modo comparativo en la Tabla 3.2 se muestran los valores de los parámetros granulométricos de las distintas materias primas utilizadas.

Se observa claramente que el diámetro medio equivalente de todas las materias primas es del orden del micrón, lo cual nos asegurará si el conformado es correcto que los defectos y los poros originados por el empaquetamiento durante la consolidación serán de ese tamaño.

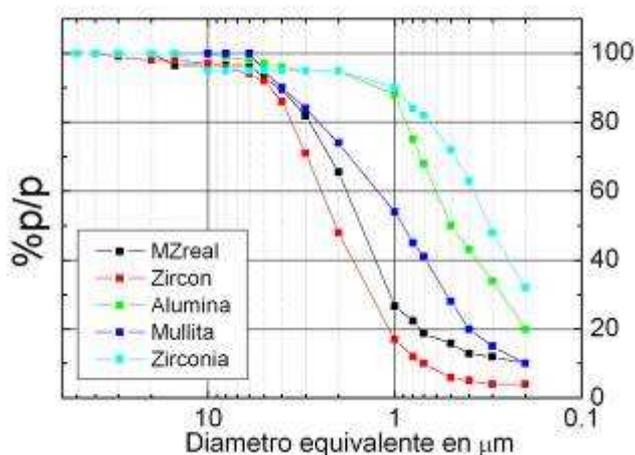


Figura 3.4: Distribución del tamaño de partícula de las materias primas utilizadas

Tabla 3.2: Parámetros granulométricos de las materias primas finales utilizadas.

Polvo	D90 (μm)	D50 (μm)	Método de obtención/selección
<b>MZ10</b>	10	2	Decantación de polvo comercial de 10 cm. 17 min.
<b>MZ2</b>	2	1.5	MZ10+48 hr de atrición.
<b>MZ (real)</b>	10	1.8	Mezcla 70:30 (MZ10:MZ2)
<b>Zircón</b>	5	2	Polvo comercial
<b>Alúmina</b>	1	0.5	Polvo comercial
<b>Mullita</b>	3	1.0	48 hr. de atrición del polvo comercial

### 3.4.2 DRX de las materias primas.

A continuación (figuras 3.5 y 3.6) se muestran los espectros de DRX del polvo de Mullita Zirconia electrofundida, de los dos cortes granulométricos utilizados, fino (MZ2-2μm) y grueso (MZ10-10μm) y el tercero (en negro) es el material grueso con el tratamiento de “annealing” previamente descrito. El segundo espectro es un detalle del primero. Si suponemos que con el tratamiento de recocido (15 horas a 1500°C) todas las fases vítreas del material alcanzaron a cristalizarse, podemos ver que en los materiales originales las únicas fases cristalinas presentes son la Mullita y la Zirconia monoclinica, y que al cristalizar las fases vítreas aparece una tercera que es de Zircón cristalino. Se concluye que al menos una parte de la fase vítrea es de la misma composición química que el Zircón, es decir es un silicato de Zirconio. Se debe considerar que por tratarse de una materia prima real tiene una proporción de fase no cristalina generada durante el proceso de elaboración, la presencia de Zircón residual se debe a que la MZ se elabora por electrofusión de una mezcla de alúmina y Zircón.

En la figura 3.7 se muestran los difractogramas de la harina de Zircón utilizada, donde solo se observan los picos correspondientes al silicato de Zircónio, y pequeñas difracciones de la  $ZrO_2$  monoclinica (ver apéndice A). La disociación del Zircón comienza por encima de los 1650°C pero la presencia de impurezas hace que pueda comenzar por debajo de los 1450°C, Lo cual podría justificar la presencia de Zirconia en el espectro del Zircón sin tratamiento tipo “annealing”.

Por último, la figura 3.9 muestra el espectro de difracción de la Mullita sintética utilizada como materia prima en el presente trabajo de tesis. Se trata de un material puro y la única fase

cristalina que se detecta es la Mullita.

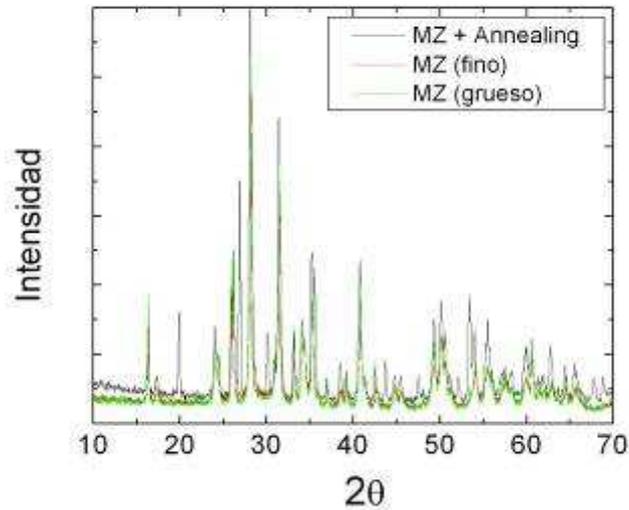


Figura 3.5: Difractograma de los cortes granulométricos de la Mullita Zirconia electrofundida.

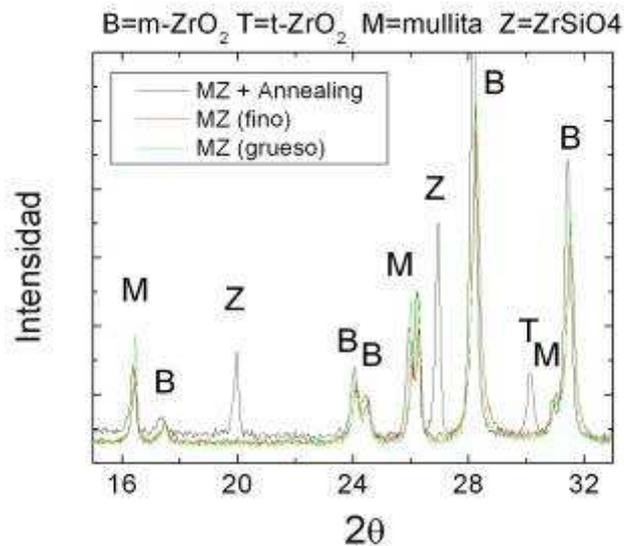


Figura 3.6: Difractograma de los cortes granulométricos de la Mullita Zirconia electrofundida. (Detalle)

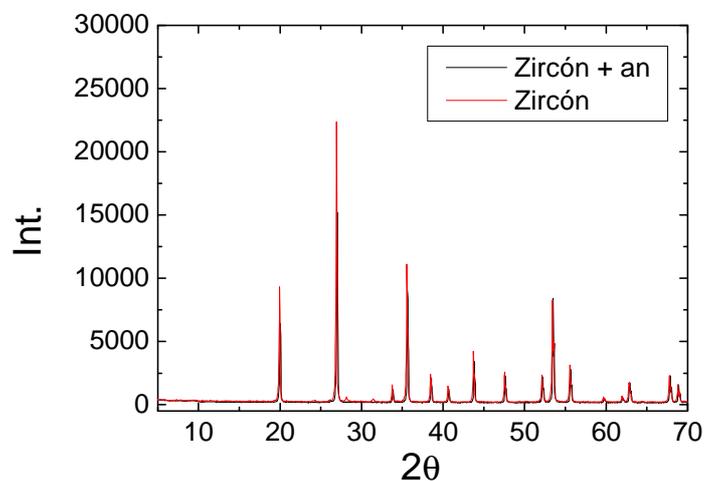


Figura 3.7: Difractograma de la harina de Zircón.

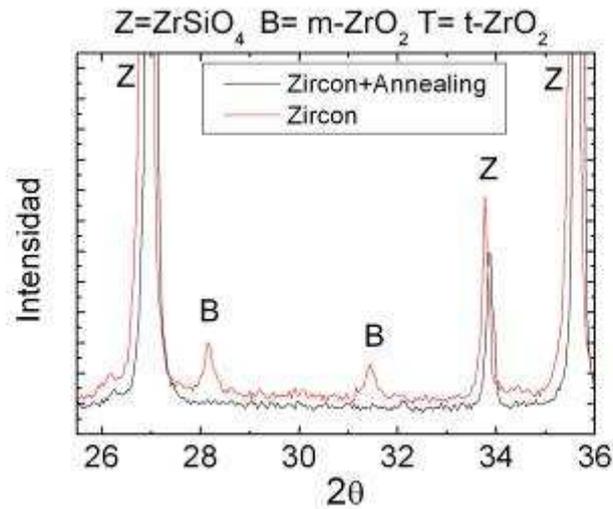


Figura 3.8: Difractograma de la harina de Zircón. (Detalle)

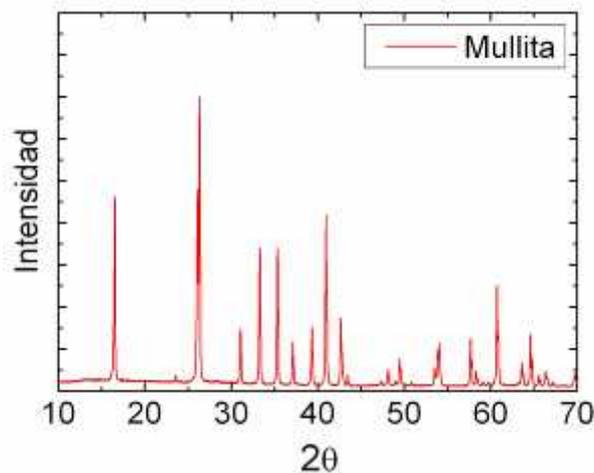


Figura 3.9: Difractograma de la Mullita.

### 3.4.3 Cuantificación de las fases cristalinas por el método de Rietveld de materias primas.

Como se describió, el método de Rietveld fue aplicado para cuantificar las fases cristalinas presentes en las materias primas. Las condiciones utilizadas para el refinamiento fueron especificadas con anterioridad. A continuación se grafica un ejemplo del espectro teórico versus el espectro experimental (figura 3.10), en este caso de la materia prima de MZ tras el tratamiento de annealing.

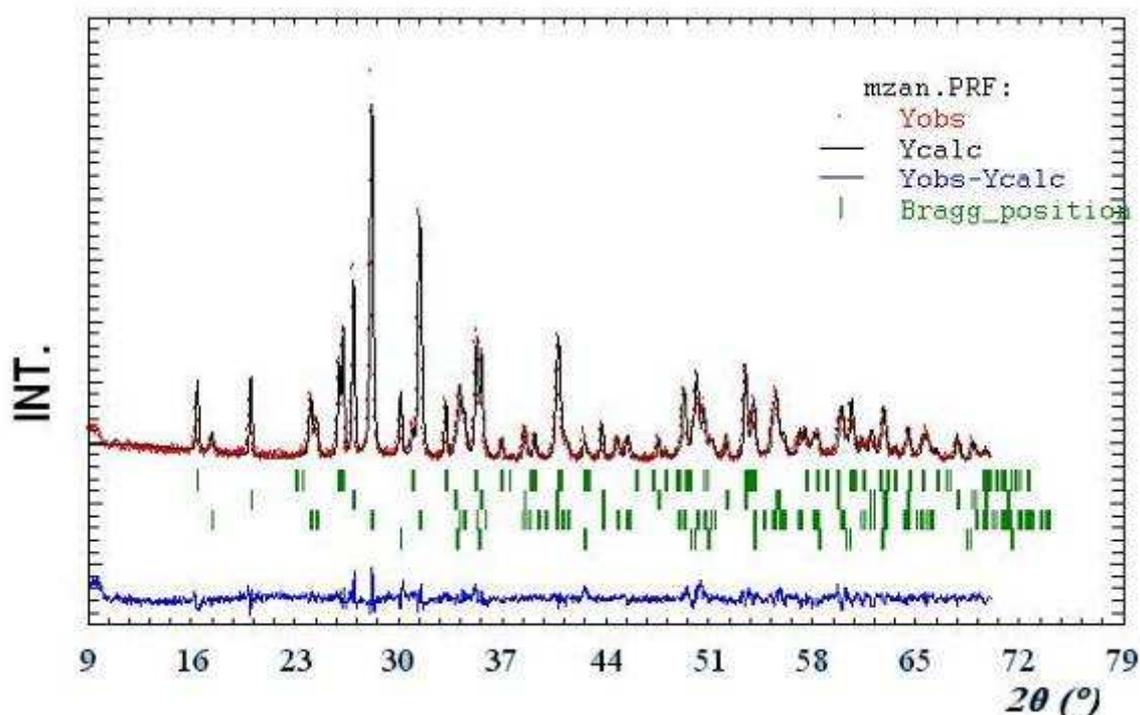


Figura 3.10: Difractogramas observado y calculado por el método de Rietveld de la Mullita Zirconia.

Los resultados de las cantidades (% p/p) de cada una de las fases cristalinas de las materias primas antes y después del annealing (15 horas a 1500°C) se ordenaron en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Fases cristalinas en las materias primas evaluadas por el método de Rietveld (% p/p).

Materia prima	ZrSiO <sub>4</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> (Mullita)
Zircón	99	<1	-	-
Zircón + an	100	-	-	-
MZ	-	46	-	54
MZ+ an	9	42	3	47
Mullita	-	-	-	100

El ensayo de annealing sobre el polvo de Zircón produce la cristalización de Zircón a partir de las impurezas de Zirconia monoclinica presente en la materia prima. Seguramente reaccionando con sílice de la fase vítrea.

Por otro lado, el tratamiento de “annealing” sobre la Mullita Zirconia (MZ) electrofundida hizo que cristalizara Zircón y que cierta parte de la Zirconia sea retenida a tetragonal, tal vez por el pequeño tamaño de los cristales. Si cualquier material del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> de esta zona de composición, que poseen un fase vítrea, cristalizaran, lo harían a Zircón y Mullita. [Lataste 2005]. La cantidad de fase vítrea presente en la materia prima sería entonces alrededor del 10% p/p y tendría una composición rica en SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

### 3.4.4 Análisis estadístico

Se realizó análisis estadístico simple de los valores experimentales de las propiedades principales del presente estudio ( $E$ ,  $\sigma_f$ ,  $K_{IC}$ ,  $E/E_0$ ); a continuación en la tabla 3.4 se resumen los resultados de dicho análisis.

El error ( $\Delta P_i$ ) se estimó mediante el cálculo de la desviación estándar del grupo de valores evaluados para una determinada propiedad en un determinado material.

Tabla 3.4: Resumen de los resultados del análisis estadístico.

Propiedad ( $P_i$ )	Numero de especímenes	Error ( $\Delta P_i$ )*	Error relativo ( $\Delta P_i / P_i$ )x100**
$E$	20	5 GPa	$\approx 3\%$
$\sigma_f$	6	20 MPa	$\approx 12\%$
$K_{IC}$	10	0,25 MPa.m <sup>1/2</sup>	$\approx 12\%$
$E/E_0$	5	0,03	$\approx 3\%$

\*desviación estándar máxima de los valores de cada una de las propiedades de cada uno de los materiales.  
 \*\*Error utilizado en las gráficas en que correlacionan estas propiedades con algún otro parámetro.

Existe dispersión en las determinaciones de la resistencia mecánica a la flexión ( $\sigma_f$ ), así como las propiedades de fractura evaluadas ( $K_{IC}$ ). De todas maneras los valores encontrados coinciden con los de determinaciones similares en materiales similares encontrados en la literatura.

Por otro lado, las medidas del módulo de elasticidad ( $E$ ) por el método de excitación por impulso presentan una dispersión muy baja. Lo cual representa una de las ventajas de esta técnica para la evolución indirecta de la integridad microestructural de los especímenes luego de ser sometidos a tratamientos térmicos.

Asimismo el error que presentaron los valores de la retención del módulo de elasticidad ( $E/E_0$ ) son también bajos y consisten en una de las bondades de esta técnica para la evaluación de la degradación de la microestructura.

### 3.5 Conclusiones parciales

- Se han caracterizado las materias primas comerciales utilizadas.
- El diámetro de partícula medio ( $D_{50}$ ) de todas las materias primas fue menor a los 2  $\mu\text{m}$  y mayor a los 500 nanómetros, condición que asegura que las microestructuras obtenidas, (sabiendo que el mezclado por vía húmeda es eficiente), tendrán este orden de magnitud.
- El polvo de Mullita Zirconia utilizado es una materia prima de costo razonable para introducir Zirconia en un cerámico refractario.
- Existen fases no cristalinas en las materias primas utilizadas, que podrán afectar en la posterior sinterización, propiedades y comportamientos, pero de todas maneras es una buena aproximación no tomarlas en cuenta a la hora de utilizar la composición cristalina como variable de procesamiento.
- Ninguna de las materias primas presenta originalmente Zirconia tetragonal pero una porción fue retenida luego del tratamiento de annealing.
- El grado de impurezas (otros óxidos) es en todos los casos menores al uno por ciento, con lo cual su influencia no debería ser relevante en las propiedades y comportamientos de los cerámicos aquí estudiados.

- El grado de dispersión de los valores experimentales de las propiedades evaluadas es satisfactorio.

## Capítulo 4

### Método de procesamiento de los compositos.

#### 4.1 Introducción.

No se puede estudiar un material independientemente de sus procesos de fabricación, siendo que las propiedades finales del producto estarán ligadas a la tecnología utilizada en su elaboración, ya que ésta determinará tanto la microestructura como las propiedades y comportamientos.

En consecuencia, controlando adecuadamente las materias primas y las variables de procesamiento hoy en día se puede llegar a “diseñar” un material cerámico, con las propiedades que uno requiera para un servicio determinado. El proceso cerámico puede sintetizarse mediante el esquema de la figura 4.1 donde cada una de las operaciones y procesos influirá en el resultado final en sus propiedades y comportamientos.

En el presente trabajo de tesis, se han obtenido varios materiales, aunque el procesamiento seguido ha sido el mismo, y así intentar poder independizarnos de algunas de las variables operativas, lo cual hará los resultados obtenidos más generales. El método de conformado es el colado en moldes de yeso de suspensiones acuosas de materias primas comerciales y la sinterización se llevó a cabo en horno eléctrico a 1600°C durante dos horas, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.

Los materiales obtenidos se clasifican como materiales densos, no en su acepción más estricta debido a que mediante el colado de partículas el empaquetamiento de los cuerpos verdes alcanzan un densidad de empaquetamiento máxima entre un 60% y un 70% de la densidad teórica.

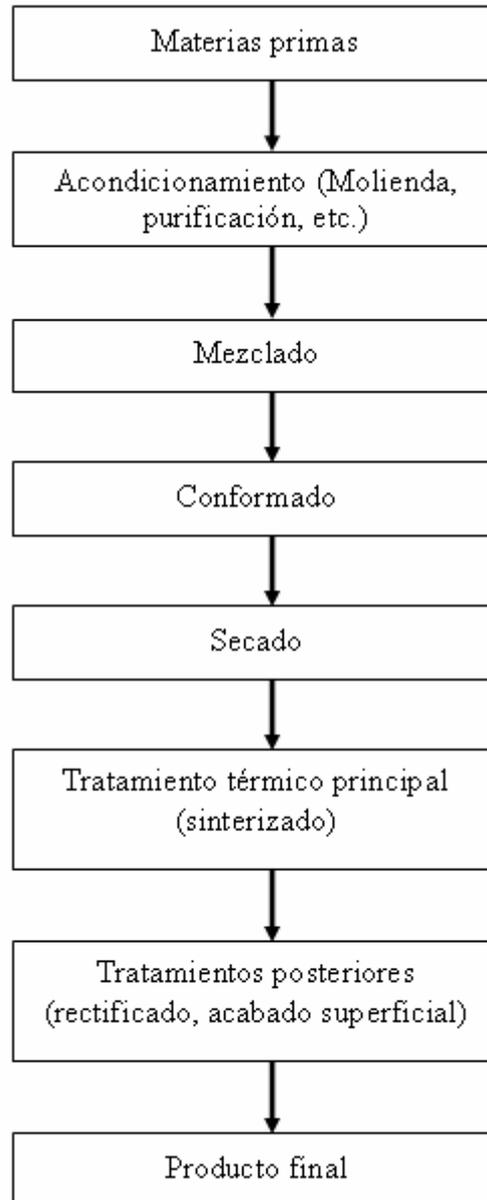


Figura 4.1: Esquema general del procesamiento de una pieza cerámica.

#### 4.2 Acondicionamiento de las materias primas.

Tanto para los materiales de Mullita Zirconia como para los materiales de Zircón, se prepararon suspensiones acuosas concentradas de 80% p/p de concentración de sólido, para las diferentes mezclas y los aditivos de sinterización.

Previamente se ajustó la granulometría de las distintas materias primas por dos métodos:

- Molienda en molino de atrición.
- Selección y separación por sedimentación de suspensiones diluidas.

Como ya se mencionó en el capítulo 3, la distribución del tamaño de partícula fue caracterizada mediante un Sedígrafo.

### 4.3 Técnica de conformado por colado.

El proceso de colado consiste en el vertido de la suspensión cerámica en un molde de yeso poroso que cumple dos funciones simultáneas: la eliminación del agua mediante sus poros y la floculación de la suspensión por el sulfato cálcico de sus paredes, esto hace que la pasta se consolide pudiendo, a continuación, extraer la pieza del molde.

El colado es un método de conformación ampliamente difundido en la industria de la cerámica que se utiliza para la obtención de piezas que, por su forma o diseño, no pueden obtenerse por otros métodos convencionales tales como el prensado. Por otro lado, este método no precisa de una elevada inversión en equipamiento para su realización. Una desventaja que tiene es que en algunas ocasiones no se logran densidades tan altas comparadas con métodos de prensado.

El régimen de la colada puede dividirse en dos partes:

- Etapa de formación de una delgada capa en la superficie del molde.
- Etapa en la que disminuye la velocidad de solidificación de la suspensión a medida que el espesor de la capa se va incrementando.

Este régimen se ve principalmente afectado por los siguientes factores:

- La concentración de sólido en la suspensión (relación % vol.).
- La distribución de tamaño de partículas.
- La naturaleza del defloculante utilizado.

Cuando se requiere el desarrollo de materiales con propiedades bien definidas se debe realizar un control de la aglomeración presente en el polvo de partida con anterioridad a la consolidación.

La colada es un método de moldeo que produce una mejora notable de la microestructura y de las propiedades finales de los cerámicos. Este método es apropiado para la obtención de relativamente elevadas densidades, bajas porosidades, microestructuras finas, homogéneas y con pocos defectos de empaquetamiento. El uso de altas concentraciones de sólido nos permitirá que la etapa de sinterización produzca una baja contracción y una rápida obtención de la densidad máxima a temperaturas relativamente bajas. Dentro de las ventajas de este método también se destacan su bajo costo y la versatilidad a la hora de hacer piezas de formas complejas y de cortas tiradas, incluso piezas únicas.

### 4.4 Preparación de suspensiones para colado.

Para la preparación de piezas por colado se requiere de la obtención de suspensiones de elevado contenido en sólidos y de baja viscosidad para poder luego reproducir en forma fiel la forma deseada. Durante la preparación de la suspensión se requiere la adición cuidadosa de diversos aditivos, tales como defloculantes (dispersantes) o reguladores del pH, dentro de la suspensión con el objetivo de optimizar las propiedades de ésta (menor viscosidad y estabilidad en el tiempo) y reducir al máximo el contenido de agua en la suspensión.

Cada material cerámico reacciona de manera distinta frente a un defloculante, por lo que es necesaria la observación del efecto de cada uno de ellos sobre el material de interés. En general la información bibliográfica es accesible.

El principal factor que determina la defloculación es la cantidad de partículas coloidales de la suspensión que son susceptibles al compuesto añadido. La fluidez de una suspensión esta fuertemente influida por la repulsión de estas partículas, y la viscosidad mínima esta

determinada por su concentración. Puede observarse experimentalmente que cuando una suspensión contiene un gran número de partículas coloidales se logra una viscosidad menor a costa de una cantidad algo mayor de defloculante. Por lo general, los cerámicos finos presentan una gran cantidad de partículas coloidales (materias primas finamente divididas) haciendo esto posible la obtención de suspensiones de elevada concentración de sólidos ( $\geq 75\%$  p/p) y viscosidades menores a 300 mPa.s.

Una pieza preparada por el método de colado puede presentar defectos tales como manchas, vetas, fisuras y burbujas de aire. Los factores que generan estos defectos tienen origen en la preparación de las suspensiones, y pueden ser:

- Composición incorrecta de la suspensión.
- Mala elección del defloculante utilizado.
- Viscosidad de la mezcla muy diferente a la mínima óptima.
- Irregularidad en los procedimientos de llenado de los moldes.
- Moldes contruídos defectuosamente.

Las manchas son generalmente producto de la inhomogeneidad en la composición de la mezcla, por lo que este es un inconveniente que puede ser corregido desde el principio del proceso asegurando un correcto mezclado.

Las vetas aparecen mayoritariamente en el interior de las piezas y este defecto puede ser atribuido a la separación de los distintos componentes de la suspensión debido a las diferencias en las propiedades electroquímicas de las partículas coloidales que presentan cada uno de ellos. Este problema puede ser controlado con una adecuada elección y cantidad del dispersante.

Las burbujas de aire son pequeñas cavidades de las piezas que se generan frecuentemente por el aire ocluido en las suspensiones. Es posible eliminar estas burbujas haciendo pasar a la solución por un tamiz fino capaz de retenerlas, o aplicándole vacío a la suspensión.

Pueden aparecer coronas en las piezas en forma de finas líneas horizontales que indican que la suspensión se ha elevado dentro del molde en forma irregular; y pueden eliminarse vertiendo rápidamente la solución.

#### **4.5 Preparación de las suspensiones para los materiales estudiados**

En el presente trabajo de tesis se utilizaron como punto de partida los resultados obtenidos anteriormente [Garrido 2001 A] [Garrido 2001 B] [Temoche 2002] [Temoche 2003] [Garrido 2004] [Temoche 2005] [Garrido 2006].

Con una solución de  $\text{NH}_3$  concentrado se llevó el pH de la suspensión a 9 -9.1 (pH metro digital pHm201, MetroLab). Luego se adicionó una cantidad variable de solución de poliacrilato de amonio que actúa como dispersante. Se construyeron las curvas de densidad en verde en función del contenido de dispersante para encontrar la condición óptima de empaquetamiento más eficiente (figura 4.2).

Se utilizó un equipo de ultrasonido para favorecer la dispersión y eliminación de los agregados formados durante el secado (30 min). Este equipo dispersa las suspensiones mediante la emisión de una onda de ultrasonido que produce la vibración de las partículas individuales.

Para obtener la condición de máxima estabilidad de las partículas en la suspensión concentrada, es decir la viscosidad mínima (menor a 100 mPa.s), se debe encontrar la concentración de dispersante óptima para alcanzarla. Para ello se determina la curva de defloculación o sea la variación de la viscosidad de la suspensión en función de la cantidad de dispersante agregado y de la densidad en verde del cuerpo conformado. En el presente trabajo se realizaron las curvas de densidad en verde vs. el contenido de dispersante para

obtener las condiciones óptimas. En la figura 4.2 se observa la curva de densidad en verde en función del porcentaje de dispersante a base de poliacrilato de amonio utilizado para uno de los materiales estudiados.

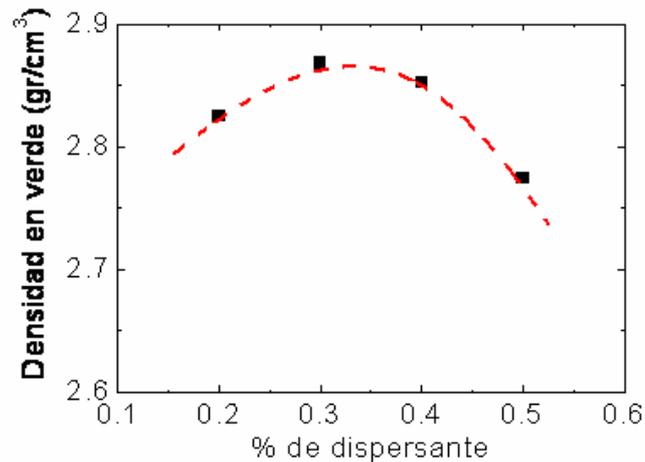


Figura 4.2: Densidad en verde en función del porcentaje de dispersante, del material ZM15.

De esta manera se logran suspensiones estables y fluidas, óptimas para el proceso de colada en un molde de yeso.

Para el conformado de piezas, la suspensión se vierte directamente en los moldes de yeso para que, por colado, gradualmente se endurezcan y se formen las probetas.

Se obtuvieron probetas en forma de barra prismática con dimensiones de entre 3 y 8 mm de sección y entre 40 y 50 mm de largo. Las piezas coladas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas y luego en estufa a 100°C hasta peso constante.

#### 4.6 Tratamiento térmico principal.

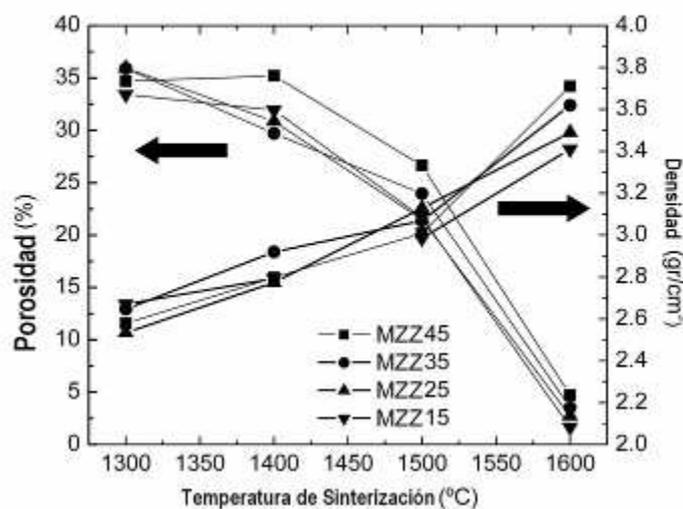


Figura 4.3: Sinterabilidad de los composites MZZ15-45 del sistema Mullita Zirconia Zircón.

Previamente se realizó un estudio de sinterabilidad de algunos de los materiales, con el

objetivo de encontrar un tratamiento térmico óptimo y extensible a la gran familia de materiales a estudiar.

El resultado de dicho ensayo se muestra en la figura 4.3. Las muestras sinterizadas a 1650°, cuya densidad no figura en el gráfico se hincharon o exudaron fases vítreas, con lo cual se concluyó que las condiciones eran muy severas, y la fase vítrea generada (disociación del zircón favorecida por impurezas) en esas condiciones serían excesivas, las condiciones elegidas para el tratamiento termico principal fueron las siguientes: Las probetas fueron sinterizadas a 1600 °C durante 2 horas en horno eléctrico con elementos calefactores de silicio de molibdeno (Thermolyne 46200) con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. Por último, las piezas fueron rectificadas con un disco de diamante.

#### **4.7 Conclusiones Parciales.**

- El método de procesamiento elegido permite la elaboración los materiales a escala de laboratorio.
- La naturaleza de las materias primas elegidas es similar, es decir, son materias primas comerciales de común utilización en materiales cerámicos tanto de avanzada (fine ceramics) como en refractarios, que por más que la dimensión de los materiales refractarios de uso industrial es del orden de centímetros, tienen altos requerimientos que son justificados por su buena performance. Es decir ciertos refractarios actuales entran dentro de la “cerámica fina”, con todo lo que esto significa, de modo que su investigación es de suma importancia tanto a nivel científico como tecnológico y será abordado en el presente trabajo de tesis.

## Capítulo 5

### Ensayo de resistencia al choque térmico.

#### 5.1 Antecedentes recientes de metodología de ensayo del comportamiento frente al choque térmico de materiales cerámicos

Un ensayo de este comportamiento consiste en someter a una probeta a un determinado tratamiento térmico y evaluar de manera directa o indirecta si sufrió alguna degradación. Indudablemente el deterioro del material estará ligado a las condiciones de ensayo, geometría de la probeta y a la resistencia al choque térmico del material. Es por eso que la evaluación de la tercera será posible y comparativa si es que las primeras se mantienen invariantes.

Recientemente se han desarrollado varios estudios sobre el comportamiento frente al choque térmico de los más diversos materiales lo cual implica, como ya se mencionó antes, la necesidad de evaluar experimentalmente este comportamiento. Además no existe un ensayo universal de resistencia al choque térmico, y es por eso que este comportamiento es estudiado por diversas técnicas. A continuación se clasifican los antecedentes recientes en la evaluación de este comportamiento para materiales cerámicos.

#### Ensayos del tipo quenching en enfriamiento severos fueron realizados en distintos medios:

- Agua [Das 1993] [Cotterel 1995] [Anderson 1998] [Wei 2000] [Sebban 2000] [Ko 2001] [Volkov 2003] [Aksel 2003 D] [Absi 2004] [Lee 2004] [Tonnesen 2006] [Boccaccini 2007]]
- Aceite, [Kamiya 1993] [Aksel 2003G] [Aksel 2003 E] [Bao 2005]
- Sales fundidas. [Soboyejo 2001]

#### Ensayos en condiciones no tan severas de enfriamiento fueron realizados:

- Dentro de hornos. [Usaki 1991] [Mignard 1995] [Sen 1997] [Glandus 1997] [Aksel 2003] [Hamidouche 2003]
- Lechos fluidizados con el objetivo de controlar la transferencia de calor. [Schneibel 1998].

### **Ensayos de calentamiento severo fueron realizados usando diversos métodos:**

- Quemadores: [Coppack 1981] [Saody 1991] [Panda 2002] [Panda 2002]
- Metales fundidos: [Dienst 1989] [Radenthein 1990] [Meyer-Rau 2005]
- Láser: [Akiyama 1992] [Morita 1993]
- Inducción eléctrica: [Leatherland 1996]
- Resistencias: [Bell 1991]
- Descargas eléctricas: [Latella 2006]

Ensayos en calentamiento pero de severidad controlada se realizaron en:

- Hornos atmosféricos [Quintela 2003] [Boccaccini 2007A] [Boccaccini 2007B]
- Calentadores infrarrojos [Yamuna 2005]
- Gas comprimido [Wei 1993]

La evaluación del daño se realizó también por varios métodos con diferentes repetitividad y precisión.

- Patrones de las grietas [Radenthein 1990] [Morita 1993] [Akiyama 1992] [Wei 1993] [Benz 1994] [Soboyejo 2001] [Panda 2002]
- Temperatura crítica (en la cual hay falla catastrófica) [Dienst 1989] [Wei 2000] [Volkov 2003]
- Numero de ciclos hasta falla catastrófica. [Dienst 1989] [Wei 2000] [Volkov 2003]
- Resistencia mecánica residual o medida de elasticidad residual. [Bell 1991] [Cotterel 1995] [Mizutani 1995] [Leatherland 1996] [Schneibel 1998] [Wei 2000] [Sebban 2000] [Ko 2001] [Aksel 2003 D] [Quintela 2003] [Absi 2004] [Latella 2006] [Boccaccini 2007]
- Emisiones acústicas, [Konsztowicz 1993] [Tuchozka-Szmeja 1994] [Mignard 1995] [Panda 2002] [Hamidouche 2003] [Lee 2004] [Yamuna 2005].
- Velocidad del sonido [Davis 1972] [Boccaccini 2007 A] [Posarac 2008]
- Medida de la frecuencia de vibración [Coppack 1981] [Sen 1997] [Aksel 2003 G] [Tonnesen 2006]
- Medida de la atenuación en la vibración [Davis 1972]
- Basados en la indentación del material [Fargas 2003]
- Evaluado mediante un piezoeléctrico [Portu 2008].
- Técnicas foto termales [Li 2004].

### **5.2 Ensayo de evaluación de la resistencia al choque térmico de materiales cerámicos refractarios (utilizado en el presente trabajo de tesis).**

Uno de los objetivos del presente trabajo de tesis es estudiar y mejorar el comportamiento termomecánico en general, y en particular la resistencia al choque térmico (RCT) y la resistencia a la fatiga térmica (RFT) de estos materiales. Para ello fue necesario previamente poner a punto una técnica de evaluación de RCT y de RFT con buena repetitividad y representatividad, y también, como aporte novedoso a nivel local, se eligió hacerlo en base a una técnica no destructiva basada en la evaluación de las constantes elásticas de un cuerpo. A continuación se describirá el método de ensayo desarrollado.

#### **5.2.1 Resistencia al choque térmico (RCT):**

Ensayo tipo quenching en agua a temperatura ambiente: las piezas en forma de prisma (5-8 x

5-8 x 40-50 mm<sup>3</sup>) se calentaron en hornos eléctricos hasta la temperatura máxima elegida (entre 200°C y 1200°C) luego la temperatura se mantuvo constante durante 90 minutos. Con una pinza metálica (de a una por vez) las probetas fueron soltadas en un baño de agua a temperatura ambiente (figura 5.1) lo mas rápido posible (un segundo). Luego de 5 minutos en el agua las probetas fueron retiradas, y secadas en estufa a 100°C. Por último, la degradación o daño de la microestructura del material fue evaluada mediante la medida del módulo de elasticidad dinámico por el método de excitación por impulso (descrito en capítulo 3) si es que la probeta no colapso por la severidad del choque. Entre ensayos la temperatura del horno fue estabilizada por 2 o 3 minutos.

La cantidad de agua en el baño debe ser suficiente como para que la diferencia de temperatura luego de un “quenching” fuera despreciable.

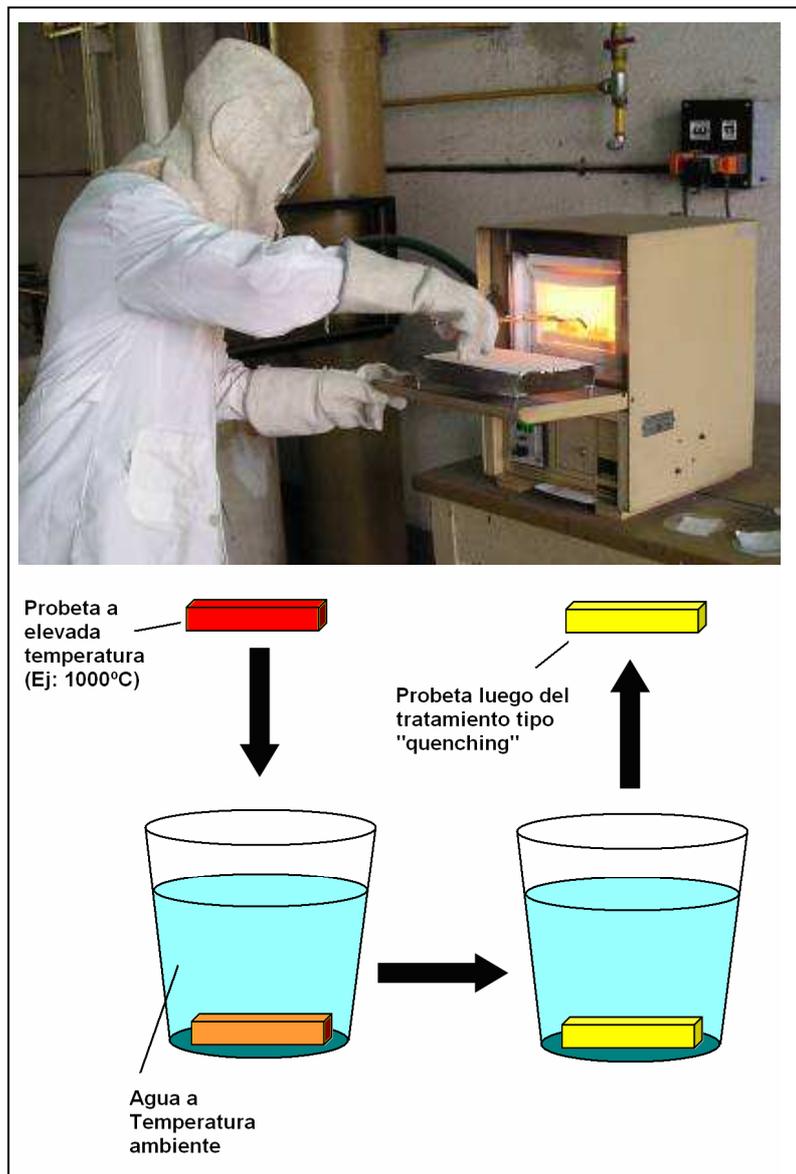


Figura 5.1: Ensayo tipo quenching.

El resultado de los ensayos de resistencia al choque térmico RCT, consiste en un gráfico de la relación entre el módulo de elasticidad original y después de un quenching (promedio entre las 4 o 5 probetas utilizadas para cada ensayo) en función de la diferencia de temperatura de dicho tratamiento, es decir  $E/E_0$  vs.  $\Delta T$ . Este gráfico, nombrado RCT, posee varias lecturas que han demostrado ser útiles en la evaluación de los materiales. La desviación estándar de

los valores de  $E/E_0$  fue siempre menor al 3% (relativo). Lo cual muestra una muy buena precisión de la técnica aplicada.

### 5.2.2 Parámetros experimentales tradicionales de resistencia al choque térmico

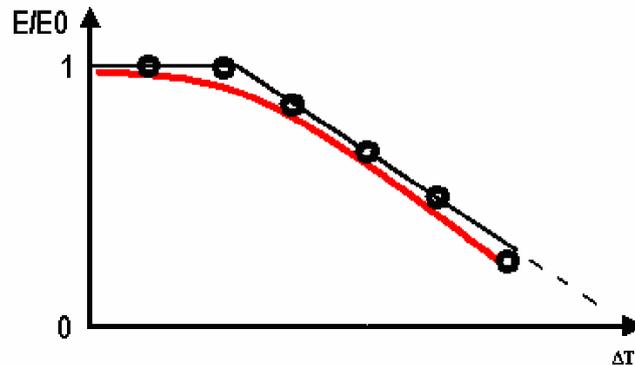


Figura 5.2: Esquema de las curvas experimentales de RCT obtenidas para los composites de Mullita Zirconia Zircón estudiados (círculos) y curva ajustada por el método de cuadrados mínimos (rojo).

Cuando la diferencia de temperatura es pequeña la elasticidad no cambia, es decir el material pudo disipar toda la energía térmica sin que se degradara su microestructura. A partir de cierto valor de  $\Delta T$  se manifestó cierta degradación, en este caso ocurre el descenso de la relación de Módulos de elasticidad  $E/E_0$ . Este punto es el conocido como diferencia de temperatura crítica  $\Delta T_C$ . La curva experimental de RCT fue expuesta (esquemáticamente) en las figuras 2.19 y la curva teórica fue expuesta en la figura 2.25. La curva experiemetal típica para los composites estudiados es esquematizada en la figura 5.2. Finalmente cabe destacar que  $\Delta T_C$  no es una propiedad intensiva de cada material ya que depende de las condiciones de ensayo (dimensiones gradientes y metodo de evaluacion de la degradacion de la microestructura) y a pesar de esto el  $\Delta T_C$  es un parámetro experimental de resistencia al choque térmico difundido y por ello fue utilizado en el presente estudio.

Otro parámetro comunmente utilizado es el descenso relativo del módulo de elasticidad producido por un solo choque térmico a una determinada diferencia de temperatura, que se sabe es suficiente como para degradar al material (Ej:  $E_1/E_0$  ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ )). Del mismo modo este parámetro es una propiedad no intensiva ya que esta fuertemente ligado a las condiciones de ensayo. El segundo ha demostrado ser de mucha utilidad para comparar cualitativamente la RCT, presenta mayor sensibilidad y un bajo costo operativo, en particular si la evaluación de  $E$  es realizada mediante una técnica dinámica (como la utilizada en el presente estudio) este parámetro ha demostrado excelentes resultados en la evaluación de este comportamiento.

En este estudio, el  $\Delta T_C$  solo se midió con  $200^\circ\text{C}$  de error y para mejorar este hecho habría que repetir varios ensayos con diferencias de temperatura más cercanas unas de otra. Pero el costo operativo se hubiera incrementado notablemente. La precisión en la evaluación del módulo de elasticidad es menor al 3 % (tabla 3.4) por lo cual este parámetro presenta muy buena precisión. Ambos parámetros se muestran gráficamente en la figura 5.3.

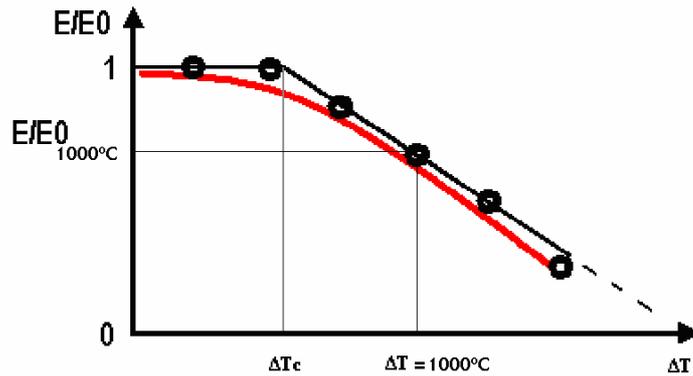


Figura 5.3: Parámetros experimentales tradicionales de resistencia al choque térmico de materiales cerámicos frágiles. ( $\Delta T_c$  y  $E_1/E_0$  ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ )).

### 5.2.3 Comportamiento Funcional de $E/E_0$ en función de la severidad del quenching ( $\Delta T$ ).

Los parámetros descritos en la sección anterior son puntuales (dan información sobre una condición de  $\Delta T$ ). Dada la sencillez de realizar el ensayo con la técnica no destructiva y como parte de los objetivos de este trabajo es que se procedió a modelizar la curva  $E/E_0$  vs.  $\Delta T$ , esta modelización consistió en encontrar una relación funcional que represente los datos experimentales. Dicho comportamiento fue ajustado por el método de cuadrados mínimos para varias funciones, encontrando que el mejor resultado fue la expresión de la ecuación 5.1, con muy buenos valores de ajuste ( $R^2$ ), que es solución de la ecuación diferencial subsiguiente (ecuación 5.2).

$$\frac{E}{E_0} = 2 - e^{a \cdot \Delta T} \quad (5.1)$$

$$\frac{dE}{d\Delta T} = a(2E_0 - E) \quad (5.2)$$

Donde  $E_0$  y  $E$  son los valores del módulo de elasticidad original y después del tratamiento térmico tipo quenching y  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura de dicho tratamiento en grados centígrados y de donde se deriva un solo parámetro “ $a$ ”, que es un parámetro empírico. Aplicando logaritmos y reordenando la ecuación 5.1, se obtiene la ecuación 5.3.

$$\ln\left(2 - \frac{E}{E_0}\right) = a \cdot \Delta T \quad (5.3)$$

Graficando  $\ln(2 - (E/E_0))$  en función de  $\Delta T$  se puede observar que el parámetro  $a$  corresponde a la pendiente de la curva. Este parámetro experimental  $a$  servirá para caracterizar la RCT completa de un material, es interesante como este parámetro posee información de toda la curva RCT y no sólo de un sector de la misma. En la figura 5.4 se grafica un ejemplo de curva de RCT para el material basado en Zircón.

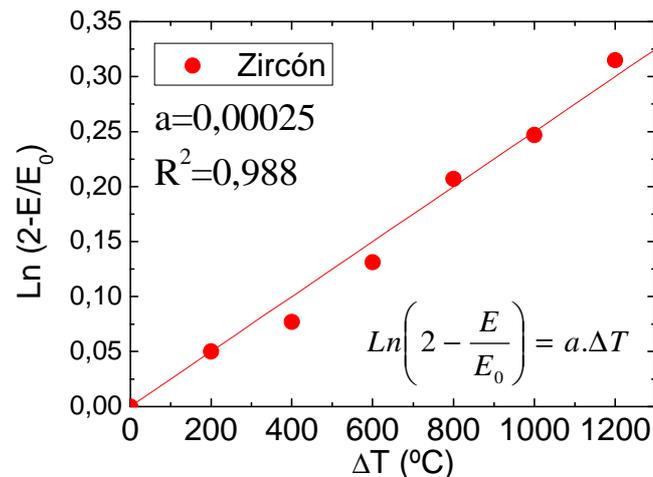


Figura 5.4: RCT para el material basado en Zircón (logarítmico).

El parámetro  $a$  describe la retención de un determinada propiedad característica (en este caso  $E$ ) en función de la magnitud del tratamiento ( $\Delta T$ ). Cuando existe un deterioro gradual de la integridad de la microestructura del material debido a un cambio brusco (más de 200°C) de temperatura.

Para materiales cerámicos refractarios pertenecientes a este sistema  $a$  toma valores entre  $2 \cdot 10^{-4}$  y  $4 \cdot 10^{-4}$ . Materiales que presenten valores mayores de  $a$  tendrán una menor resistencia al choque térmico, mientras que los de menor  $a$  la resistencia es mayor.

### 5.3 Ensayo de evaluación de la resistencia a la fatiga térmica (RFT) de materiales cerámicos refractarios (utilizado en el presente trabajo de tesis).

En ingeniería y, en especial, en ciencia de materiales, la fatiga de materiales se refiere a un fenómeno por el cual la rotura de los materiales bajo cargas dinámicas cíclicas se produce más fácilmente que con cargas estáticas. La fatiga es una forma de rotura que ocurre en estructuras sometidas a tensiones dinámicas y fluctuantes (puentes, aviones, etc.). La rotura puede ocurrir a una tensión menor que la resistencia a tracción o el límite elástico para una carga estática y es muy importante ya que es la primera causa de rotura de los materiales metálicos (aproximadamente el 90%), aunque también ocurre en polímeros y cerámicas.

La rotura por fatiga tiene aspecto frágil aún en metales dúctiles, puesto que hay apenas deformación plástica asociada a la rotura. El proceso consiste en un inicio, y posterior propagación de fisuras. La superficie de fractura es perpendicular a la dirección del esfuerzo.

En lo que respecta a la resistencia a la fatiga térmica nos referimos a la pérdida de la integridad estructural y/o resistencia mecánica por aplicación de ciclos térmicos.

El ensayo de resistencia a la fatiga propuesto, consistió en evaluar la evolución de la relación entre el módulo de elasticidad de un material luego de varios ciclos ( $N$ ) con respecto al valor original del material y graficando  $E/E_0$  vs.  $N$ , como se ve en la figura 5.5. Nuevamente en cada ensayo se promedió la relación de 4 o 5 probetas prismáticas de cada material elaboradas en las mismas condiciones. La desviación estándar de los valores de  $E/E_0$  de todos los materiales fueron menores al 3% (relativo)

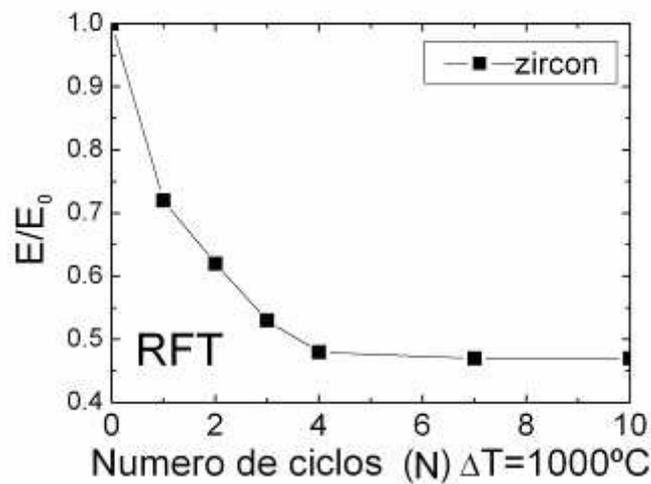


Figura 5.5: RFT, dependencia de la relación del módulo de elasticidad con el número de ciclos térmicos (N).

La relación  $E/E_0$  depende del número de ciclos térmicos, que en forma general lo podemos expresar como:

$$\frac{E}{E_0} = F(N) \quad (5.4)$$

Empíricamente se propuso la siguiente expresión teniendo en cuenta el comportamiento de saturación que muestran los materiales frente a sucesivos choques térmicos.

$$\lim_{N \rightarrow \infty} F = cte = B \quad (5.5)$$

$$\lim_{N \rightarrow 0} F = F(0) = B + C = 1 \quad (5.6)$$

Lo que es lo mismo que:

$$C = B - 1 \quad (5.7)$$

Teniendo en cuenta estas condiciones límites, la función que se propone tiene la siguiente expresión:

$$\frac{E}{E_0} = B + C.e^{(-b.N)} \quad (5.8)$$

Esta función es un decaimiento exponencial de E, con un parámetro (constante) independiente (B), un parámetro pre-exponencial (C) y un parámetro exponencial (b) que acompaña a la variable N que es el número de ciclos. Este resultado se lo puede expresar mediante la ecuación 5.9, que es solución de la ecuación diferencial subsiguiente (ecuación 5.10)

$$\frac{E}{E_0} = B + (1 - B).e^{(-b.N)} \quad (5.9)$$

$$\frac{dE}{dN} = b.(E - E_f) \quad (5.10)$$

Este comportamiento está dado para cada diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ). Se podría decir que B (el valor asintótico o de saturación y definido como  $E_f$ ) está asociado a la resistencia a la propagación de las grietas y b (coeficiente exponencial) está asociado a la resistencia a la iniciación de las fisuras.

Todos estos parámetros (a para RCT;  $B_{800}$ ,  $B_{1000}$ ,  $b_{800}$  y  $b_{1000}$  para RFT) en principio tienen una función comparativa ya que están fuertemente ligados tanto a todas las condiciones de ensayo: temperatura, medio de enfriamiento, tamaño y forma de la probeta, y de las condiciones del “quenching”, como a las propiedades macroscópicas elegidas para monitorear la degradación de la microestructura, etc. Pero son una manera sistemática de ponderar dichos comportamientos, y aportarían a futuro en una disminución del número de ensayos para poder caracterizar la RCT y RFT de materiales cerámicos frágiles.

En la figura 5.6 se muestra un ejemplo del ajuste (línea roja) obtenido para los valores experimentales de fatiga frente al choque térmico del material basado en zircón (cuadrados negros) tras sucesivos ciclos de  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ .

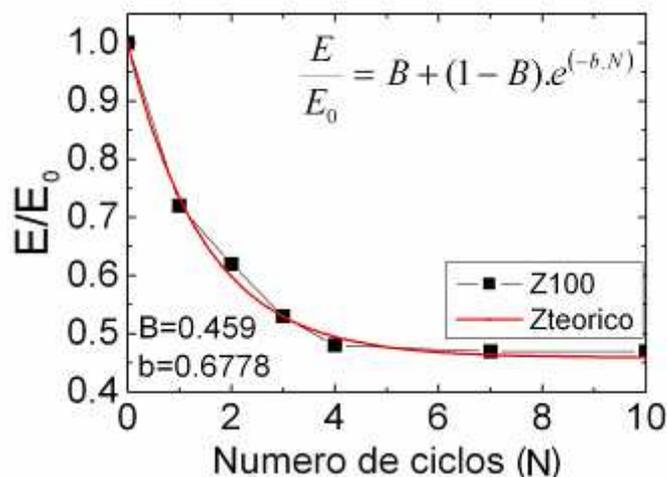


Figura 5.6: Comportamientos teórico y experimental frente a la fatiga térmica de un material de Zircón ensayado con  $\Delta T$  de  $1000^\circ\text{C}$ .

#### 5.4 Conclusiones parciales

En resumen, existen dos parámetros experimentales clásicos de resistencia al choque térmico (RCT) que son el  $\Delta T_C$  y observar la relación  $E_1/E_0$  a un determinado  $\Delta T$ , que normalmente se ensaya a  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ; el  $E_1/E_0$  ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ).

Se ha propuesto un nuevo parámetro “a” para evaluar la RCT. Este fue derivado del ajuste empírico de la funcionalidad de la caída del módulo de elasticidad con la magnitud de la diferencia de temperatura de un ensayo tipo quenching en agua.

En lo que respecta a la resistencia a la fatiga térmica, los parámetros experimentales convencionales consistían en evaluar el número de ciclos que soportaba una determinada pieza sometida a sucesivos tratamientos del tipo quenching y evaluar la caída de la resistencia mecánica u otra propiedad de un material luego de 3 o 5 ciclos tipo quenching. Suponiendo que el material ya había alcanzado la etapa de saturación antes descrita.

En el presente trabajo se han propuesto dos parámetros experimentales de resistencia a la fatiga térmica,  $B_{800}$ ,  $B_{1000}$ ,  $b_{800}$  y  $b_{1000}$ . La ventaja de estos parámetros surge de evaluar toda la curva y no solo una condición, además como la técnica es no destructiva, el número de

probetas no es tan alto. Se ha visto que estos parámetros poseen además una mayor capacidad para diferenciar entre dos materiales con comportamientos similares.



## **2º Parte**

### **Resultados y discusión (experimental)**



## Capítulo 6

### Materiales estudiados.

#### 6.1 Introducción

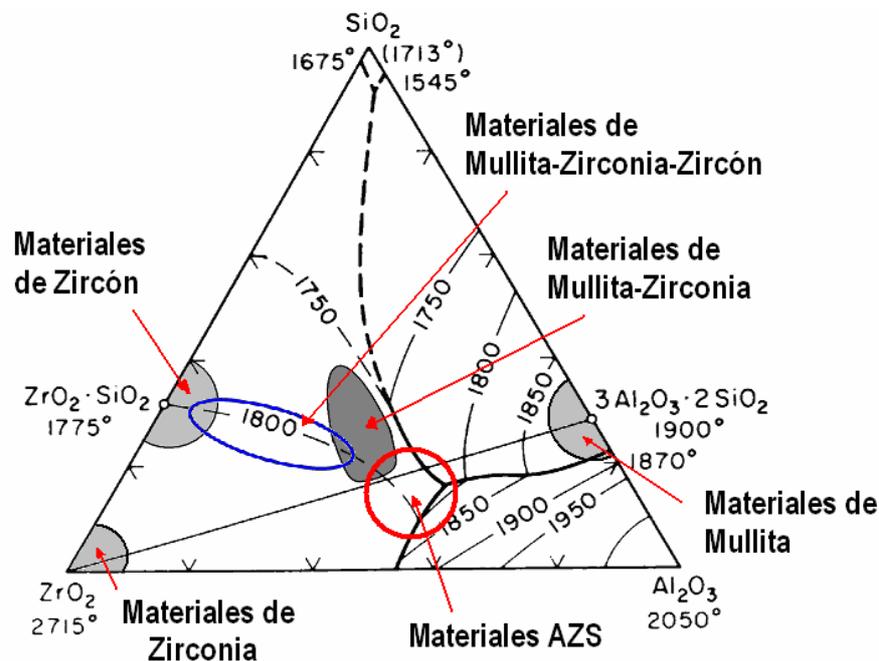


Figura 6.1: Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

En la primera parte se realizó una extensa descripción y una reseña de los antecedentes más recientes en el sistema de Alúmina-Sílice-Zirconia en general (figura 6.1) y de los materiales compuestos particulares elegidos como objeto de estudio para el presente trabajo (Mullita Zirconia Zircón). En segundo lugar, se efectuó una extensa descripción de las propiedades y comportamientos relevantes para los materiales cerámicos refractarios, y de los métodos de evaluación de las mismas, haciendo especial énfasis en la resistencia al choque térmico y a la fatiga térmica. En esta segunda parte de la tesis se presentarán los resultados experimentales

de todos los subsistemas estudiados. Se ha elegido un orden no necesariamente cronológico de estudio sino más bien un orden creciente de complejidad. Es por eso que, en primer lugar, en el capítulo 7 se presentan los resultados para un material a base silicato de Zirconio solamente que servirá luego como patrón o referencia. Se intentará mantener la estructura de presentación de los resultados, con el objetivo de poder hacer análisis transversales a los subsistemas para una determinada caracterización de todos los materiales. De todas maneras en la tercera parte se intentará presentar un análisis más global de los resultados.

Dada la complejidad de los resultados es que se intentará darlos en rangos acotados en cada capítulo, es decir:

<b>Capítulo 7</b>	Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de materiales de Zircón.
<b>Capítulo 8</b>	Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de materiales de Zircón con aditivos.
<b>Capítulo 9</b>	Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de compositos binarios de Zircón Mullita.
<b>Capítulo 10</b>	Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de compositos de Zircón-Mullita Zirconia con matriz de Zircón.
<b>Capítulo 11</b>	Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de compositos de Mullita Zirconia.
<b>Capítulo 12</b>	Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de compositos de Mullita Zirconia Zircón con matriz de Mullita.
<b>Capítulo 13</b>	Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de compositos. Mullita Zirconia Zircón, rango completo.

El rango general de composiciones es amplio, obteniéndose compositos de Mullita Zirconia Zircón con las más diversas configuraciones microestructurales; un esquema de las configuraciones se muestra en la figura 6.2. Por otro lado, en cada capítulo los rangos de composición son acotados ya que los resultados así obtenidos son autónomos presentados como conclusiones parciales en cada uno de los casos y complejidad del sistema se va incrementado desde el capítulo 7 al 13.

Se presentarán la caracterización completa de los materiales (textural, microestructural, fases presentes, propiedades mecánicas y de fractura) y las evaluaciones del comportamiento frente al choque térmico (RCT y RFT).

En estos capítulos además se incluirán los resultados numéricos de los distintos parámetros teóricos de resistencia al choque térmico (descritos en el capítulo 5) y se establecerá el mas apropiado para la descripción de los resultados experimentales de RCT y RFT.

La presentación de los resultados en algunos casos se realizó de forma gráfica y en otros en forma de tabla, buscando en cada caso facilitar la comparación de los mismos. Por último, en la tercera parte, se presentarán los resultados transversales para todos los materiales estudiados, es decir la correlación entre: la composición, las propiedades, los parámetros experimentales (RCT y RFT) y los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico, concluyendo luego de este análisis con la presentación de los nuevos parámetros teóricos empíricos de resistencia al choque térmico y su corroboración dentro de este grupo de compositos.

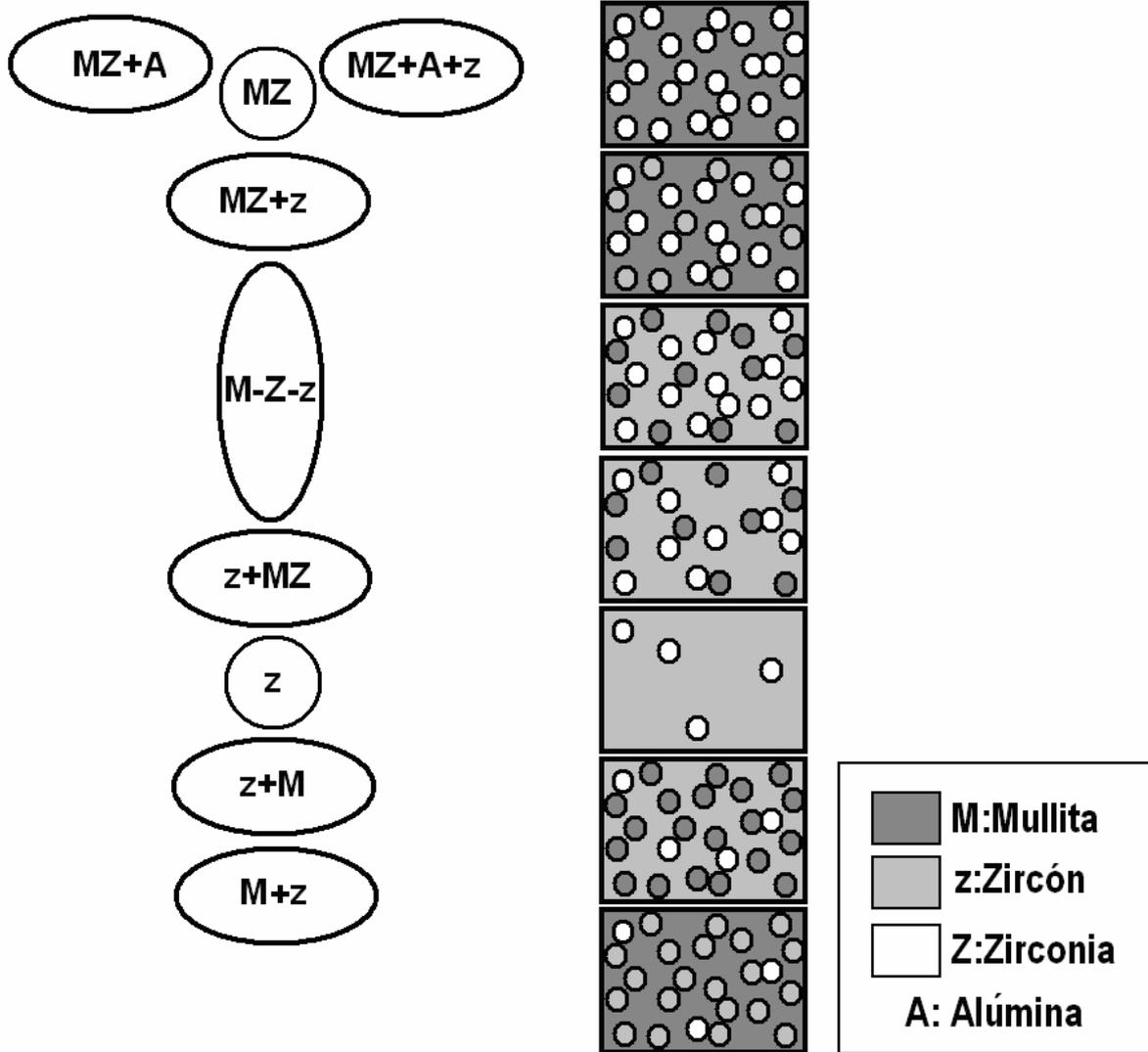


Figura 6.2: Esquema de las microestructuras de los materiales de estudio.



## Capítulo 7

### Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de materiales de Zircón.

#### 7.1 Introducción:

Es bien sabido que los cerámicos de Zircón (silicato de Zirconio- $ZrSiO_4$ ) son materiales refractarios para uso a altas temperaturas con interesantes propiedades tales como baja conductividad térmica, baja expansión térmica, buena estabilidad química y resistencia a la corrosión. Estos materiales se emplean en servicios sometidos a gradientes bruscos de temperatura, es decir al choque térmico, y en muchos casos será éste su comportamiento limitante.

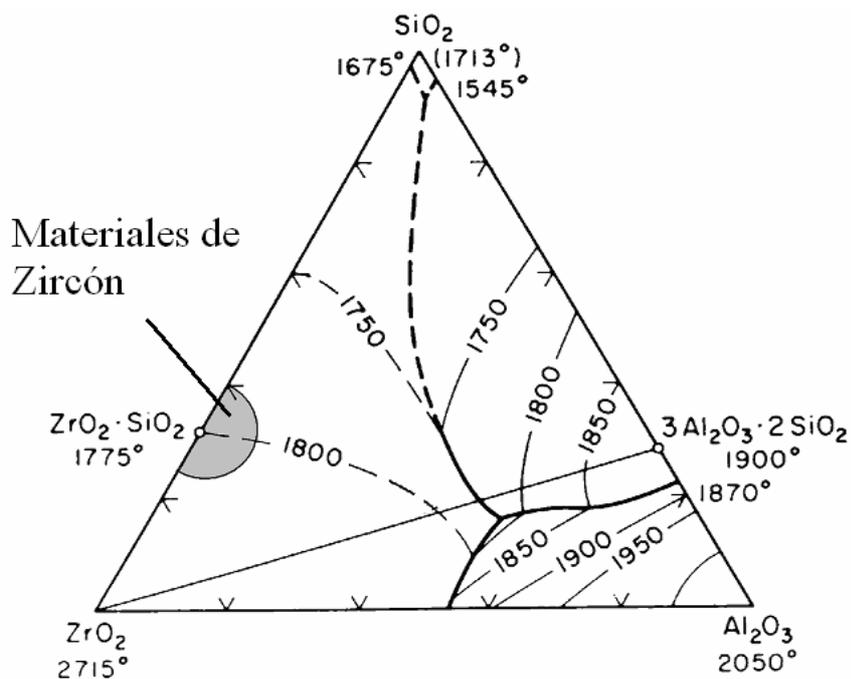


Figura 7.1: Ubicación de los materiales de Zircón en el diagrama de equilibrio  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$ .

Como material de partida se utilizó Zircón  $ZrSiO_4$ , (Mahlwerke Kreutz, Mikron, Germany ( $d_{50}=2\mu m$ )) (descrito en el capítulo 3).

Las suspensiones acuosas fueron preparadas con un 80% p/p con cantidad óptima de dispersante (0.30% p/p con respecto al sólido), a base de poliacrilato (Dolapix CE64, Zschimmers and Schwartz [Prakash 2007]) de amonio y llevadas a pH 9,1. Las piezas de forma prismática de 5 x 7 x 45 mm fueron consolidadas por colado en moldes de yeso, los compactos secados en estufa a 110°C se sinterizaron a 1600°C-2h con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min.

En el presente capítulo se presentará la caracterización del material a base de Zircón puro así como la evaluación del comportamiento de dicho material frente al choque térmico. Por último, se calcularán los valores de los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico. Como dichos comportamientos y parámetros son difíciles de evaluar de manera absoluta, se presentarán los valores de otros materiales comerciales basados en Zircón.

## 7.2 Resultados y discusión

### 7.2.1 Caracterización del cerámico a base de Zircón puro (Z0).

Tabla 7.1: Propiedades texturales del material de Zircón (Z0):

Propiedad	Z0
Densidad verde ( $g/cm^3$ )	3,8
Densidad aparente del sinterizado ( $g/cm^3$ )	4,1
Densidad relativa (%)	90
Porosidad abierta (%)	$\approx 1$

### 7.2.2 Dilatometría.

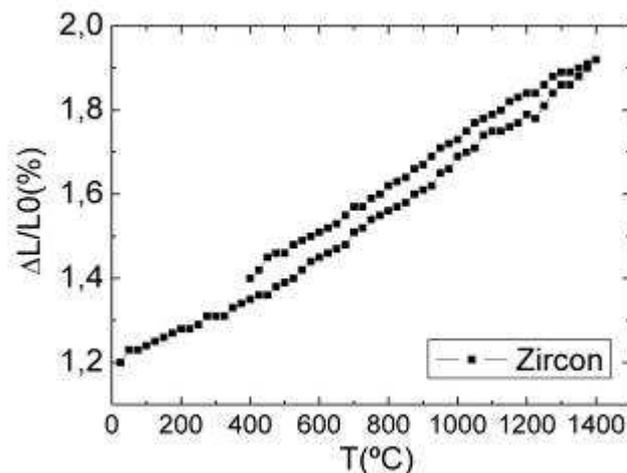


Figura 7.2: Dilatometría reversible del material a base de Zircón. (Z0)

La figura 7.2 muestra la dilatometría del material Z0, que indica un valor de coeficiente de dilatación térmica de  $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  hasta los 1000°C, seguido de un leve incremento a partir de los 1200°C, posiblemente debido al comienzo de la disociación del Zircón en  $ZrO_2$  y sílice. El ensayo no es reversible mostrando la curva de dilatación una histéresis en enfriamiento, obteniéndose una material con un ligero aumento de volumen (hinchamiento), posiblemente por la aparición de grietas en el material durante el ciclo térmico.

### 7.2.3 Microestructura:

En la figura 7.3 se observa la fase principal, que es el Zircón (Z), en color gris y la presencia de poros aislados (P) en color negro y se detectaron por EDAX partículas dispersas de  $ZrO_2$  (B) en color blanco. No existe una dirección preferencial ni de los granos ni de los poros. La microestructura demuestra el alto grado de sinterización aunque se observan cuellos entre los granos. Los granos de Zirconia se observan en zonas de alta porosidad siendo la microestructura obtenida por colado en moldes de yeso similar a la obtenida por otras vías de procesamiento [Moreno 1991] [Shi 1995] [Shi 1997] [Garrido 2001] [Veytizou 2002].

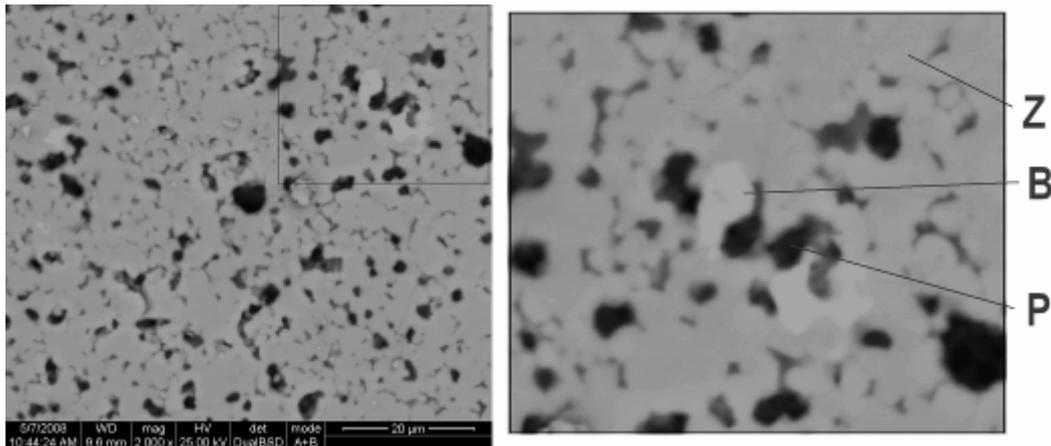


Figura 7.3: Micrografía (MEB) del material basado en Zircón puro (Z0), x2000 y x4000.

### 7.2.4 Difracción de rayos X

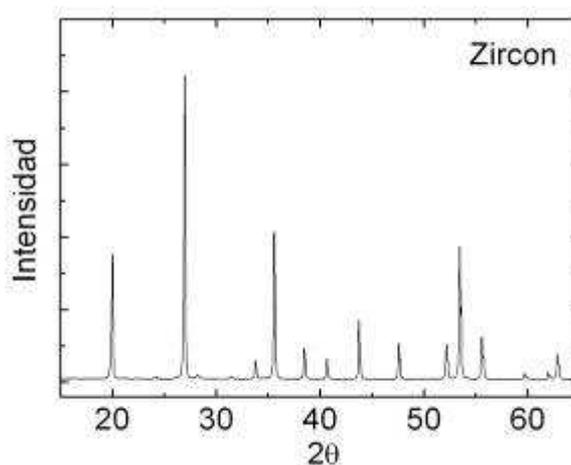


Figura 7.4: Difractograma del material a base de Zircón puro (Z0).

En la figura 7.4 se observa que la fase mayoritaria es el Zircón o silicato de Zirconio (ver tarjetas en el apéndice A) y la figura 7.5 es un detalle del difractograma donde aparecen pequeños picos de baddeleyita o Zirconia monoclinica. La cuantificación de fases cristalinas por el método de Rietveld resultó en un 3,5 % p/p en peso de  $m-ZrO_2$  y 96,5 % p/p en peso de  $ZrSiO_4$ . En el material de partida no se habían detectado las difracciones de la  $m-ZrO_2$  (capítulo 3) mostrando que durante el procesamiento (1600°C 2 hrs.) ocurrió una disociación parcial del Zircón.

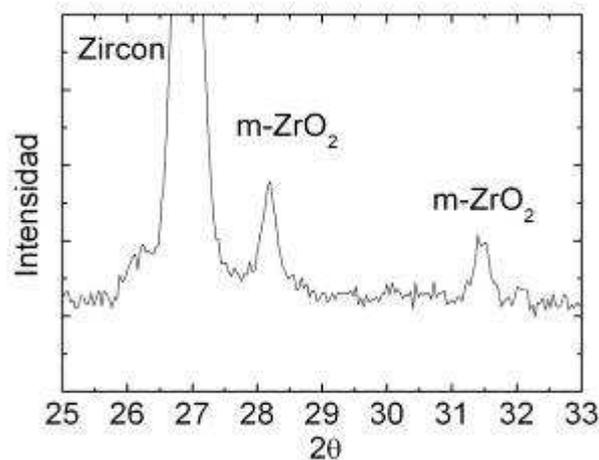


Figura 7.5: Detalle del difractograma del material a base de Zircón puro (Z0).

### 7.2.5 Propiedades mecánicas y de fractura

Tabla 7.2: Propiedades mecánicas y de fractura del material Z0.

Propiedades	Z0
<b>E (GPa)</b>	213
<b><math>\sigma_f</math> (MPa)</b>	100
<b><math>K_{IC}</math> (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>	1,8
<b><math>\gamma_{NBT}</math> (J./m<sup>2</sup>)</b>	7,60
<b><math>\alpha \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}</math> (20-1000°C)</b>	≈5,0

En la Tabla 7.2 se encuentran los valores de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales obtenidos. Los valores están en el rango esperado, salvo la resistencia mecánica a la flexión, cuyo valor ha dado por debajo de materiales similares [Shi 1995] [Shi 1997]. Esto tal vez se deba a la presencia de algunos poros, es decir a que el grado de sinterización alcanzado no es el máximo y está casi 10% del teórico de un material de Zircón sin porosidad. Los valores de tenacidad y energía de iniciación de fractura dieron similares a los de literatura demostrando que las condiciones de procesamiento fueron las adecuadas.

## 7.3 Comportamiento frente al choque térmico del material a base de Zircón (Z0).

### 7.3.1 RCT

El resultado del ensayo de resistencia al choque térmico en función de la severidad del tratamiento seguido por la evolución del valor del módulo de elasticidad luego de quenchings en agua a temperatura ambiente (descrito en el capítulo 5) esta graficado en la figura 7.6.

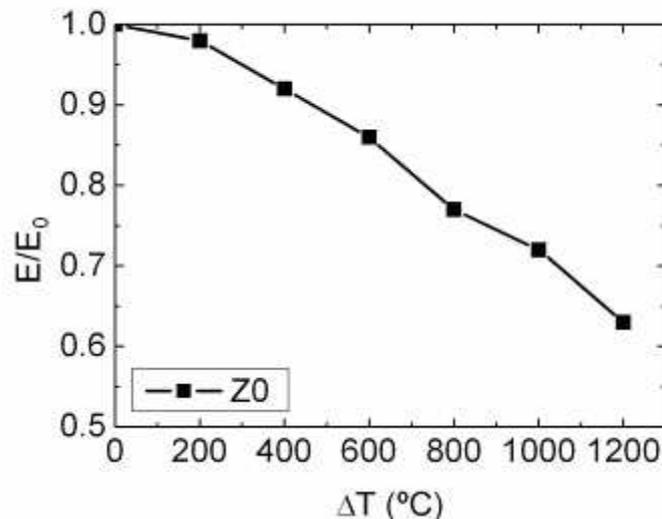


Figura 7.6: RCT del material (Z0).

Queda claro que cuanto mas severo es el tratamiento térmico mayor es la degradación de la microestructura. También se observa que el ciclo de 200°C es suficiente para dañar la probeta. El  $\Delta T_c$  estaría por debajo de los 200°C, pero la caída a los 200 °C es sólo del 3%. Es sabido que la técnica de evaluación elegida es menos sensible que la resistencia a la flexión [Aksel 2003] pero de todas maneras repite los valores de manera satisfactoria. Esto muestra que el  $\Delta T_c$  no es un parámetro experimental de resistencia al choque térmico muy preciso.

Además, se calculó el segundo parámetro experimental, la caída del módulo con un ensayo del tipo quenching a 1000°C ( $E/E_{0 \Delta T=1000^\circ C}$ ) (capítulo 5) y es igual a 0,71.

Como se mencionó en el capítulo 5, se desarrollaron nuevos parámetros empíricos para describir el comportamiento frente al choque térmico, que solo tienen un valor comparativo ya que están fuertemente ligados a las condiciones del ensayo. En el caso de la RCT corresponde el parámetro  $a$  (ecuación 5.1) proveniente del ajuste de la curva de la evolución de la caída del Módulo de elasticidad ( $E/E_0$ ) con la severidad de los ciclos térmicos ( $\Delta T$ ) para caracterizar dicho comportamiento (ver tabla 7.3).

### 7.3.2 RFT

Se evaluó la RFT de este material mediante ensayos de degradación frente a sucesivos ciclos de  $\Delta T=800^\circ C$  y  $\Delta T=1000^\circ C$  y sus respectivos resultados se grafican en la figura 7.7

El comportamiento del material de estudio es el de un material frágil, en los primeros 4 ciclos la degradación es gradual pero una vez alcanzada esta situación de saturación los posteriores y sucesivos ciclos térmicos no dañan al material. Es decir, las grietas se generaron en los primeros ciclos y luego la energía térmica puesta en juego no fue suficiente para propagar todas las grietas existentes.

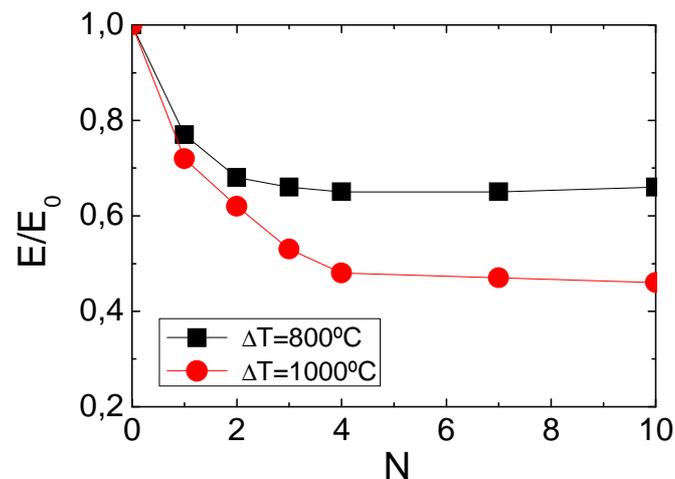


Figura 7.6: RFT del material Z0.

Como era de esperar, el ensayo realizado a mayor diferencia de temperatura genera un daño mayor, pero se puede ver que el mecanismo en los dos casos es el mismo (evidenciado por la misma forma de la curva), salvo que la población de saturación es distinta debido a que la energía térmica puesta en juego es mayor y alcanza para desarrollar más las grietas.

En el capítulo 5.3 se propusieron parámetros experimentales de RFT (b y B) (ecuación 5.9) útiles comparativamente. Los valores de estos parámetros, para Z0, se muestran en la tabla 7.3.

Tabla 7.3: Parámetros experimentales de resistencia al choque térmico RCT y a la fatiga térmica RFT.

<b>RCT</b>	$\Delta T_c$ (experimental)		200-400°C
	$E/E_0$ (1000°C)		0,71
	$a$		$2,48 \times 10^{-4}$
<b>RFT</b>	800°C	b (parámetro exponencial)	1,13
		B ( $E_f/E_0$ )	0,65
	1000°C	b (parámetro exponencial)	0,68
		B ( $E_f/E_0$ )	0,46

### 7.3.3 Parámetros Teóricos de resistencia al choque térmico

Los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico fueron ampliamente descritos en el capítulo 2, y estos valores se ubicaron en la tabla 7.4 para el material estudiado

Tabla 7.4, Parámetros teóricos de RFT del material Z0

Parámetros	Z0
<b>R</b> (°C)	65
<b>R'''</b> (MPa <sup>-1</sup> )	30
<b>R<sub>ST</sub></b> (m <sup>1/2</sup> ·°C)	1,19
<b>a<sub>t</sub></b> (μm)	103

## 7.4 Conclusiones parciales

En las condiciones de trabajo se ha obtenido un material relativamente denso a base de un polvo comercial de Zircón puro. Se observó que durante el sinterizado ocurre la disociación parcial del Zircón que conduce a la aparición de  $ZrO_2$ . El grado de sinterización se encuentra en la etapa de formación de cuellos y se ha logrado un material con baja porosidad a pesar de que las condiciones son severas (1600°C 2hrs).

Se lo ha podido caracterizar tanto texturalmente como microestructuralmente y macroscópicamente a través de medidas de propiedades mecánicas y de fractura.

También se ha caracterizado su resistencia al choque térmico y a la fatiga térmica encontrándose un comportamiento del tipo frágil.

Los valores de los  $\Delta T_c$  experimental y teórico (R) difieren considerablemente. Debido que el segundo es resultado de suposiciones ideales que no se cumplen estrictamente, como la presencia de defectos microestructurales y transferencias de calor instantaneas.

La caracterización de este material nos permitirá usarlo como referencia para la comparación de las propiedades y de los comportamientos estudiados.



## Capítulo 8

### Propiedades y comportamiento frente al choque térmico materiales de Zircón con aditivos.

#### 8.1 Introducción

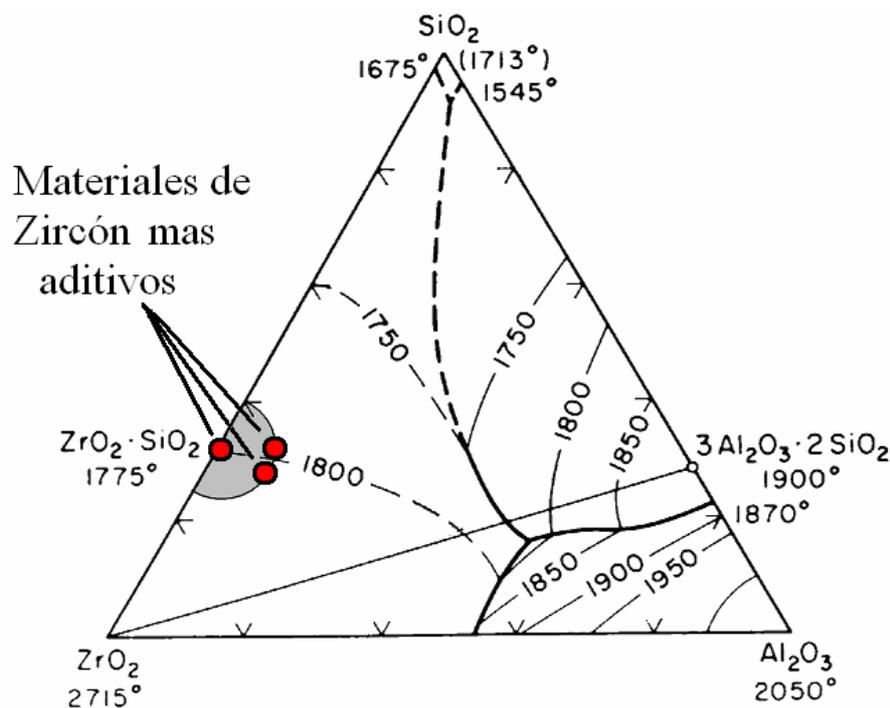


Figura 8.1: Diagrama ternario del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ .

La resistencia al choque térmico de los materiales de Zircón es moderada salvo en aquellos materiales de alta porosidad. En condiciones de alta sollicitación termomecánica la resistencia al choque térmico suele ser el comportamiento que limita su aplicación, por lo que es de interés mejorar dicho comportamiento. En el capítulo anterior fueron presentados los resultados de la caracterización de un material obtenido a partir solo de harinas de Zircón, es el objetivo de esta tesis lograr desarrollar mejoras en la performance de estos materiales. Por eso como primer paso se realizó un cambio en una variable de procesamiento con el objetivo

de mejorar la resistencia al choque térmico de estos materiales. La variable de proceso elegida en este caso es la composición.

En el presente capítulo se presentan los resultados de la caracterización y evaluación del comportamiento frente al choque térmico de dos materiales a base de Zircón pertenecientes al sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Se presentan tanto los valores de los parámetros experimentales como de los teóricos de la resistencia al choque térmico y la fatiga térmica definidos en el capítulo 5. Se denomina al material de Zircón puro Z0 y a los materiales con 15% de Mullita y 15% de Mullita Zirconia ZM y ZMZ respectivamente.

En el diagrama de fases (Figura 8.2) estos materiales se ubicarían de la siguiente manera:

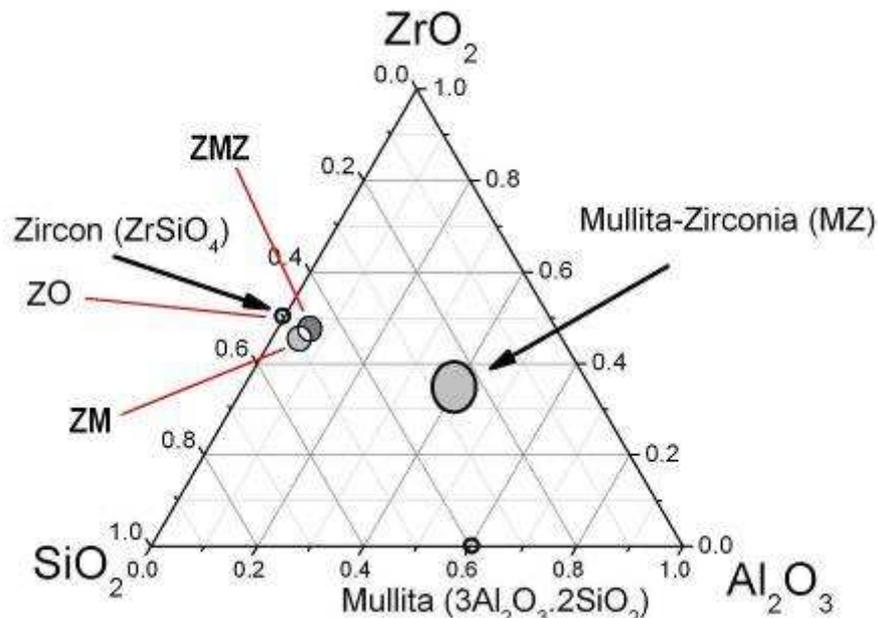


Figura 8.2: Composición de los materiales a base de Zircón estudiados (fracción en moles).

Las suspensiones acuosas fueron preparadas con un 80% p/p con cantidad óptima de dispersante (0,30% p/p con respecto al sólido), a base de poliacrilato (Dolapix CE64, Zschimmers and Schwartz, [Prakash 2007]) de amonio y llevadas a pH 9.1. Las piezas de forma prismática de 5 x 7 x 45 mm fueron consolidadas por colado en moldes de yeso y los compactos secados en estufa a 110°C se sinterizaron a 1600°C-2h con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/minuto.

## 8.2 Resultados y discusión.

### 8.2.1 Caracterización de los materiales a base de Zircón.

#### 8.2.1.1 Propiedades.

Los resultados de los parámetros de sinterizado de los materiales a base de Zircón con 15 % p/p de aditivo se muestran en la tabla 8.1. Teniendo en cuenta las porosidades y las densidades, la sinterización en ambos casos fue similar al material de Zircón (Z0). La diferencia en el material de Zircón Mullita se debe a que la densidad de la Mullita es menor. La porosidad es baja en los dos casos. La figura 8.2 muestra la composición de los composites e ilustra la cercanía de las composiciones en el diagrama de fases ternario.

Tabla 8.1: Propiedades texturales de los materiales de Zircón.

Nombre	Z0	ZMZ	ZM
Aditivo	-	Mullita Zirconia (15 % p/p)	Mullita (15 % p/p)
Densidad verde ( $\text{g/cm}^3$ )	2,80	2,83	2,82
Densidad aparente ( $\text{g/cm}^3$ )	4,1	4,1	4,0
Porosidad abierta (%)	$\approx 1$	2	$\approx 1$

### 8.2.1.2 Fases cristalinas

Las fases cristalinas presentes se evaluaron mediante la difracción de rayos x, Los difractogramas se muestran en la figura 8.3 comparándolos con el espectro del material a base de Zircón obtenido en similares condiciones.

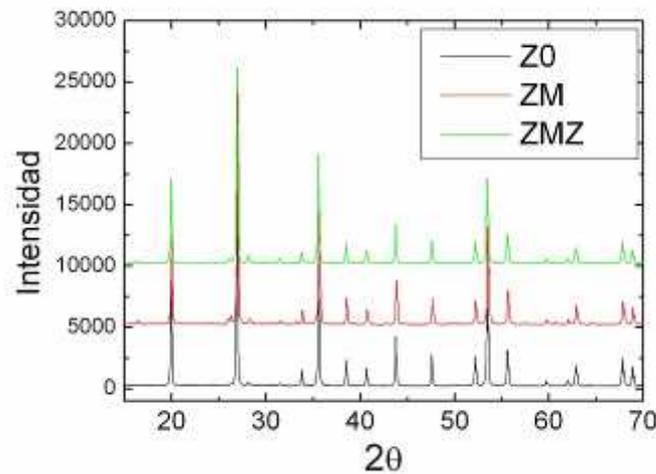


Figura 8.3: Difractograma de Z0, ZM15 y ZMZ15.

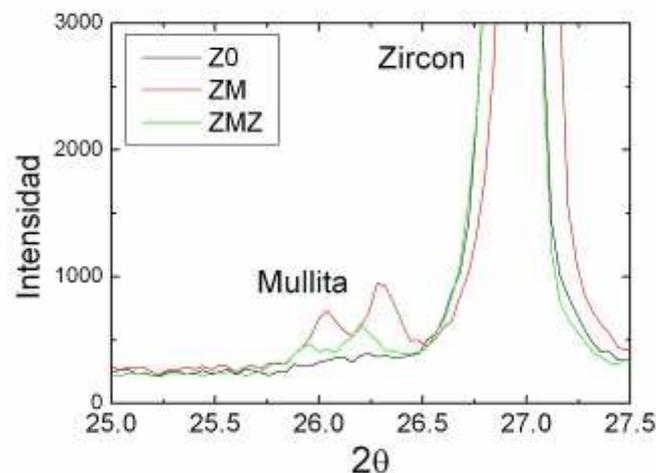


Figura 8.4: Difractograma de Z0, ZM y ZMZ (Detalle I).

Las figuras 8.4-8.6 son detalles del espectro de DRX, mostrando que la cantidad de Mullita es mayor en ZM (como era de esperar pues era mayor en la formulación inicial) y, por más que algo de Zirconia monoclinica aparece debido a la descomposición del Zircón, ésta es mayor en el caso del aditivo ZMZ.

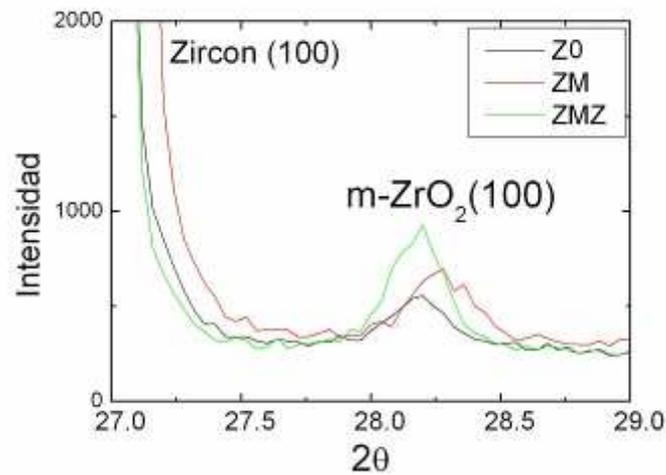


Figura 8.5: Difractograma de Z0, ZM y ZMZ (Detalle II).

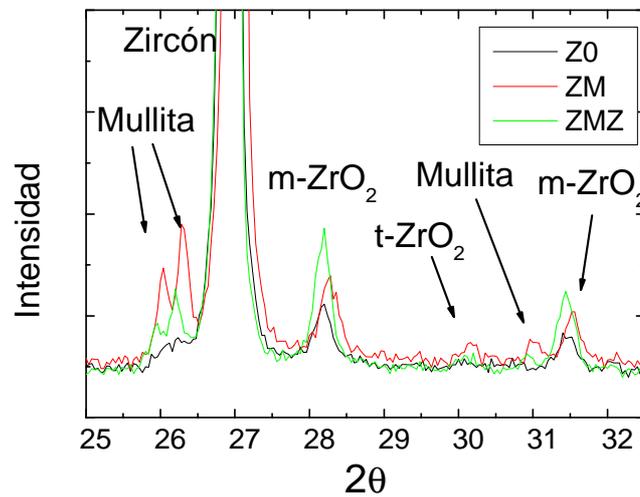


Figura 8.6: Difractograma de Z0, ZM y ZMZ (Detalle III).

Tabla 8.2: Composiciones iniciales de los materiales (% p/p):

Material	Zircón	Mullita	m-ZrO <sub>2</sub>
<b>Z0</b>	100	-	-
<b>ZM</b>	85	15	-
<b>ZMZ</b>	85	8,1	6,9

Las composiciones teóricas iniciales se muestran en la tabla 8.2. Las composiciones finales de los materiales fueron obtenidas por el método de Rietveld y los resultados se muestran en la tabla 8.3, donde se puede observar en todos los casos cierta cantidad de Zirconia monoclinica aparece luego del tratamiento térmico de 1600°C por 2 horas.

Tabla 8.3: Composiciones Finales de los materiales evaluadas por el método de Rietveld (% p/p):

Material	Zircón	Mullita	m-ZrO <sub>2</sub>
Z0	96.5	0	3.5
ZM	82	14	4
ZMZ	83	10	7

En todos los casos una pequeña cantidad de Zirconia aparece como producto de la descomposición térmica del Zircón según la siguiente ecuación:



La descomposición del Zircón ha sido ampliamente estudiada [Kaiser 2008] y comienza a los 1700°C si este se encuentra puro, pero la presencia de impurezas favorece la descomposición y baja la temperatura en un par de cientos de grados. Varios autores han propuesto que la sílice producto de esta descomposición pasa a formar parte de la fase vítrea del sistema. Esta Zirconia generada es en cambio cristalina, y como tal, también presenta la transformación martensítica, es decir por encima de los 1100°C es tetragonal y luego al enfriarse por debajo de los 900°C pasa a monoclinica.

Mientras que para el material a base de Zircón puro (Z0) se formó un 3,5 % en peso de Zirconia cristalina, para el material con 15% de Mullita la cantidad de m-ZrO<sub>2</sub> cuantificada por el método de Rietveld fue de 4%, es destacable que esta cantidad fue mayor a pesar de que en el material el Zircón fue “diluido” con Mullita, lo que nos hace pensar que la presencia de Mullita favoreció la descomposición de Zircón, ya sea por aporte de impurezas o por desplazamiento del equilibrio. Otro resultado interesante es que el grado de sinterización alcanzado con el procesamiento fue mayor para el material con Mullita. Esto se ve en las micrografías MEB (Figuras 8.7-8.9). La incorporación de granos de Mullita Zirconia a la matriz de Zircón mejoró la sinterización del Zircón. Pero la cantidad de Zirconia monoclinica no aumentó. En las figuras, la porosidad en negro está marcada con la letra P, la letra M representa las zonas de Mullita, la letra Z es el Zircón y es la fase mayoritaria en los tres materiales, por último la letra B marca las fases de ZrO<sub>2</sub>; la identificación fue realizada por EDAX.

No existe una dirección preferencial ni de los granos ni de los poros. La microestructura demuestra una baja porosidad y un alto grado de sinterización, pues el tamaño de los granos es mayor a la granulometría de las materias primas, es decir ha ocurrido un crecimiento de grano durante el procesamiento. Sin embargo, se observan cuellos entre los granos de Zircón. Los granos de Zirconia se observan en zonas de alta porosidad. La microestructura obtenida por colado en moldes de yeso es similar a la obtenida por otras vías de procesamiento [Moreno 1991] [Shi 1995] [Shi 1997] [Garrido 2001] [Veytizou 2002]. En los composites estudiados en este capítulo los granos de Zircón forman una fase continua, que actúa como matriz en la que los granos de las otras fases quedan dispersos.

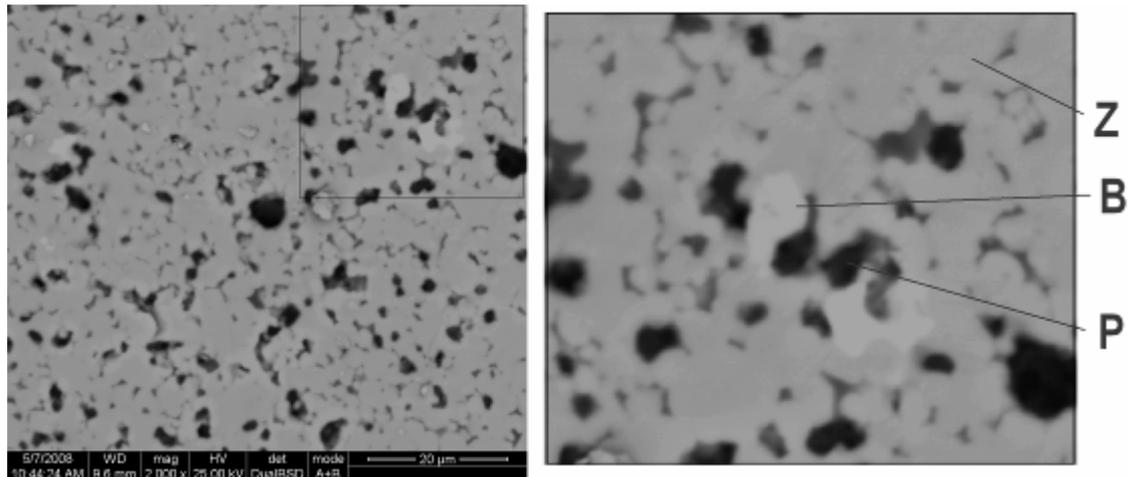


Figura 8.7: Micrografía MEB del Z0. (2000 y 4000 aumentos) donde Z: Zircón, B:  $ZrO_2$ , P: poro.

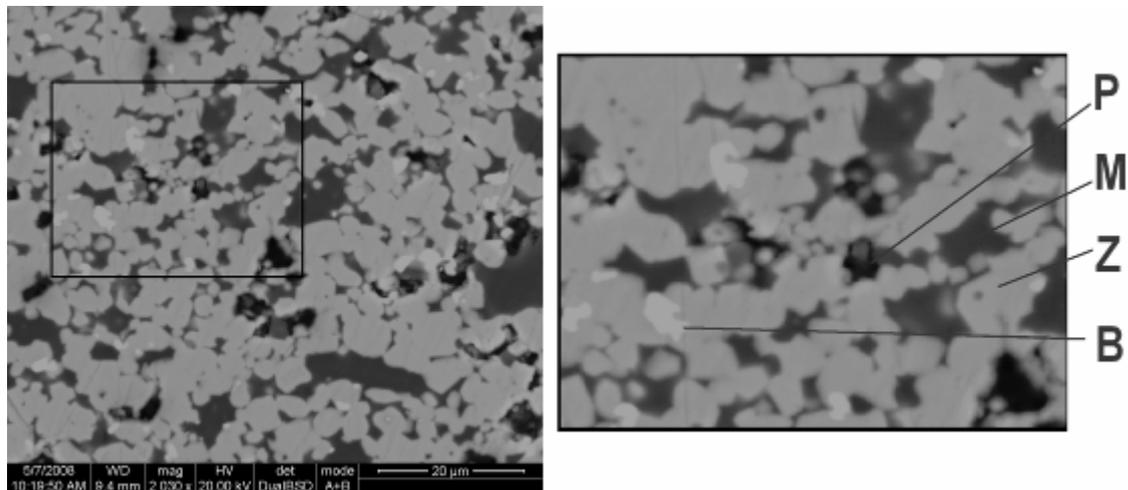


Figura 8.8: Micrografía MEB del ZM. (2000 y 4000 aumentos) donde Z: Zircón, B:  $ZrO_2$ , P: poro, M: Mullita.

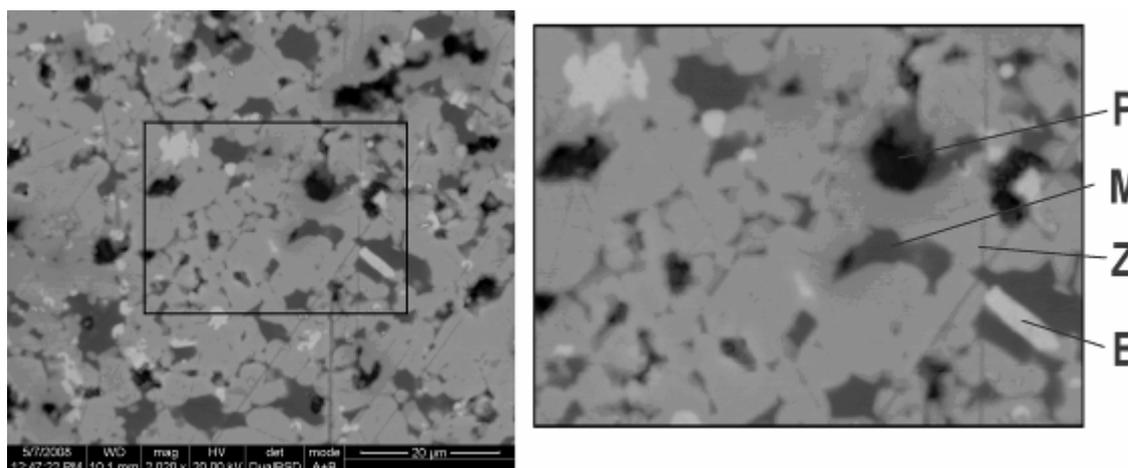


Figura 8.9: Micrografía MEB del ZMZ. (2000 y 4000 aumentos) donde Z: Zircón, B:  $ZrO_2$ , P: poro, M: Mullita.

Ambos materiales ZM y ZMZ presentan menor cantidad de poros cerrados, es decir un mayor grado de sinterización. Esto podría explicar los cambios en las propiedades mecánicas y de fractura.

En el material con Mullita como única fase aditivada (ZM) se observan algunos granos de Zirconia en las interfases Zircón-Mullita provenientes de la disociación del Zircón, como se detectó por DRX.

En el material con adición de Mullita Zirconia en su composición (ZMZ) se observan granos de Zirconia inmersos en una fase de Mullita, provenientes de la misma materia prima, también se observan los granos de  $ZrO_2$  en las interfases Zircón-Mullita.

### 8.2.1.3 Propiedades mecánicas y de fractura.

Los valores de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales obtenidos en el presente estudio, que se muestran en la tabla 8.4, resultaron en el rango esperado. Salvo la resistencia mecánica a la flexión ( $\sigma_f$ ) cuyo valor ha dado por debajo de materiales similares; como se explicó en el capítulo 7 debido a la presencia de algunos poros, es decir a que el grado de sinterización no es el máximo. Los valores de tenacidad y energía de iniciación de fractura están si dentro del rango esperado. Ambos materiales aumentaron su resistencia mecánica, siendo el material con 15 % de Mullita el que dio el mayor valor. El módulo de elasticidad del material con Mullita como única nueva fase es levemente menor, en cambio el material con granos de Mullita Zirconia electrofundida posee un valor de E ligeramente mayor. Por contrario en la tenacidad, el valor del material ZMZ es ligeramente menor el material con una adición de un 15% de Mullita 10% mayor. La diferencia en valores de la energía de iniciación de fractura mantiene la misma tendencia que el  $K_{IC}$  (como era de esperar debido a la expresión de la misma) pero en este caso la diferencia es significativa. La curva dilatométrica fue aproximadamente lineal hasta los 1000°C para los materiales.

Tabla 8.4: Propiedades mecánicas y de fractura de los materiales.

Propiedad	Z0	ZM	ZMZ
$E_0$ (GPa)	213	201	223
$\sigma_f$ (MPa)	100	148	130
$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	1,8	2,04	1,75
$\gamma_{NBT}$ (joule/m <sup>2</sup> )	7,6	10,3	6,8
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	≈5,0	≈5,0	≈5,0

## 8.3 Comportamiento frente al choque térmico de materiales de Zircón más aditivos

### 8.3.1 Resistencia al choque térmico (RCT)

El resultado del ensayo de resistencia al choque térmico en función de la severidad del tratamiento seguido por la evolución del valor del módulo de elasticidad luego de un *quenching* en agua a temperatura ambiente (capítulo 5) está graficado en la figura 8.10.

Como se explicó en el capítulo anterior, la relación  $E_1/E_0$  cercana a la unidad evidencia que los tratamientos de menor intensidad no logran dañar la microestructura de los materiales, pero a partir de los 200°C, el daño es gradualmente mayor.

Comparativamente es evidente que la adición de Mullita Zirconia mejora la performance del material, mientras que la adición de Mullita lo empeora, ya que las curvas de RCT quedan por debajo (ZM) y por encima (ZMZ) de la del material a base de Zircón solo. Incluso con un tratamiento del tipo *quenching* de una diferencia de 1200°C todas las probetas de ZM colapsaron.

Los valores de los parámetros experimentales de resistencia al choque térmico de los materiales aditivados se comparan con los valores del material puro de Zircón obtenido en iguales condiciones de procesamiento en la tabla 8.5.

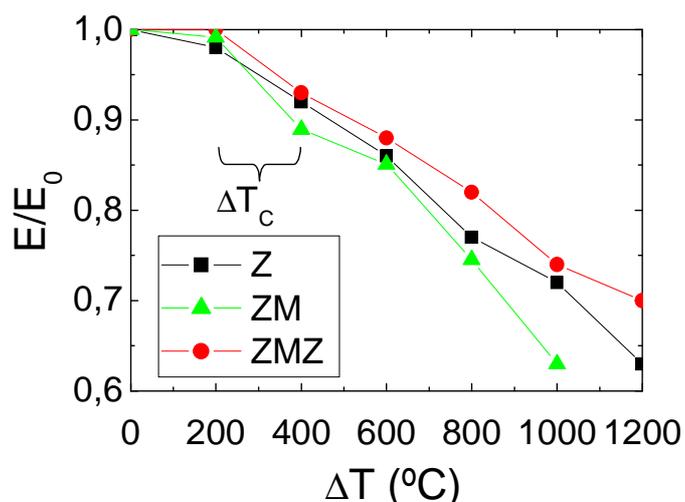


Figura 8.10: Ensayos de RCT de los materiales Z0, ZM y ZMZ.

Puesto que el valor de  $\Delta T_C$  experimental se evalúa de manera aproximada, los tres materiales presentan un valor similar, entre 200° y 400°C y consecuentemente es difícil efectuar una diferenciación.

En segundo lugar, el valor del  $E/E_0$  (1000°C) indica una diferencia en valores cuantitativos de la RCT y este parámetro concuerda con el comportamiento del material ZM que se encuentra por debajo del comportamiento del Z0 mientras que el comportamiento del ZMZ, resulta mejor con respecto al material a base de Zircón puro.

Tabla 8.5: Parámetros de RCT.

Parámetros experimentales de resistencia al choque térmico (RCT)	Z0	ZM	ZMZ
$\Delta T_C$ (experimental)(°C)	200-400	0-400	200-400
$E/E_0$ (1000°C)	0,72	0,63	0,74
$a$ ( $\times 10^{-4}$ )	2,48	2,14	2,83

Por último, el parámetro experimental  $a$  (capítulo 5- ecuación 5.1) calculado a partir del ajuste del comportamiento funcional de  $E/E_0$  vs.  $\Delta T$ , que evalúa el comportamiento completo, también da un orden creciente ZM, Z0 y ZMZ (recordando que  $a$  es inversamente proporcional al RCT).

### 8.3.2 Resistencia a la fatiga térmica (RFT).

Las figuras 8.11 y 8.12 muestran la variación de la relación  $E/E_0$  (donde  $E$  y  $E_0$  son el módulo de elasticidad después del choque térmico y el original, respectivamente) en función del número ( $N$ ) de choques térmicos de  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  y  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  para las distintas composiciones. Se observa que el comportamiento frente a sucesivos choques térmicos de los materiales obtenidos presenta una forma característica similar a la citada en la literatura.

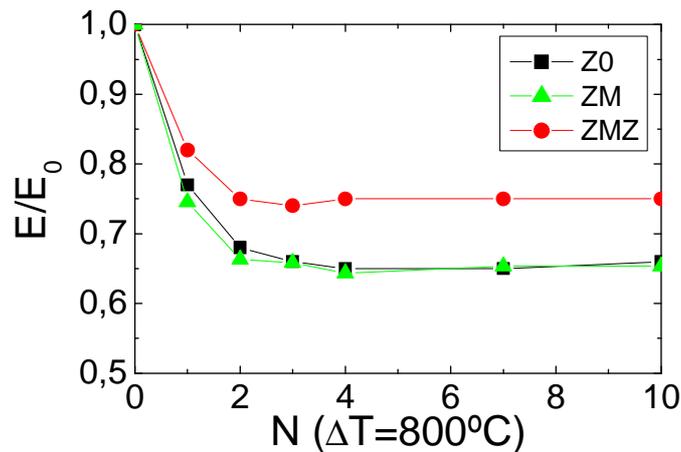


Figura 8.11: Ensayos de RFT de los materiales Z0, ZM y ZMZ. ( $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ )

Se observa una reducción significativa de  $E/E_0$  después de dos o tres ciclos que indica que la microestructura se degrada de manera importante. Con el aumento del número de ciclos el módulo de elasticidad permanece casi constante evidenciando que no hubo mayores propagaciones de las fisuras ya existentes ni formaciones de fisuras nuevas, es decir, alcanza un valor de saturación, lo cual concuerda con los resultados de estudios anteriores (capítulo 5).

En la tabla 8.6 se muestran los resultados de los parámetros  $b$  y  $B$  de RFT de los materiales estudiados.

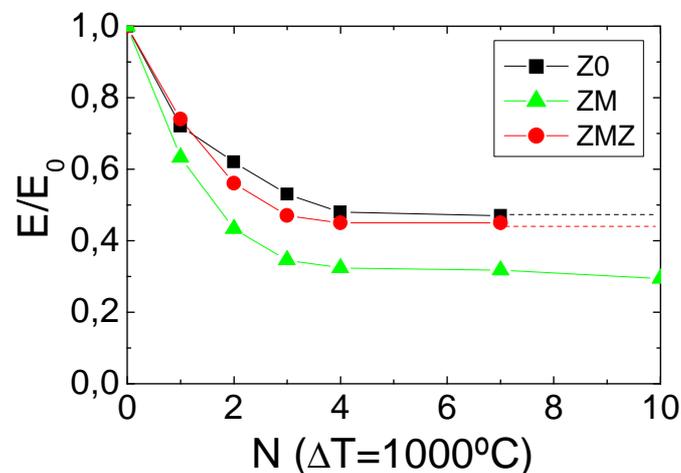


Figura 8.12: Ensayos de RFT de los materiales Z0, ZM y ZMZ ( $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ ).

Como se describió en el capítulo 5, el parámetro experimental  $B$  representa el valor de saturación de la relación entre el módulo de elasticidad original y después de varios tratamientos térmicos ( $E_f/E_0$ ). Este parámetro se puede utilizar comparativamente.

El comportamiento con choques de  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  fue diferente a los de  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ , ya que en el primero la adición de MZ mejoró el comportamiento y la adición de Mullita no cambió la resistencia a la fatiga térmica. Cuando los quenchings fueron de  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$  la adición de MZ no introdujo mejora y la adición de Mullita como segunda fase empeoró notablemente la resistencia.

Tabla 8.6: Parámetros de RFT.

<b>Parámetros experimentales de resistencia a la fatiga térmica (RFT)</b>	<b>Z0</b>	<b>ZM</b>	<b>ZMZ</b>
<b>b, <math>\Delta T=800</math></b>	1,13	1,34	1,33
<b>B, <math>\Delta T=800 (E_f/E_0)</math></b>	0,65	0,64	0,74
<b>b, <math>\Delta T=1000</math></b>	0,68	0,79	0,69
<b>B, <math>\Delta T=1000 (E_f/E_0)</math></b>	0,46	0,29	0,42

El parámetro exponencial (b) describe cuan rápida es la degradación de la microestructura del material. Al comparar los valores se observa que en los tratamientos de  $\Delta T=800^\circ\text{C}$ , el valor del parámetro es alrededor de 1,35 para los dos materiales con aditivo estudiados levemente superior al del material patrón a base de Zircón puro; y en el caso de los ensayos a de  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  los valores ajustados fueron alrededor de 0,7; es decir que este parámetro depende de la diferencia de temperatura del quenching. Pero para distintos materiales a una misma temperatura hay pequeñas diferencias. Pudiendo entonces concluir que el mecanismo de ruptura es similar. Dentro del ensayo a  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  los dos materiales a base de Zircón con adiciones de M y MZ obtuvieron valores mayores; y para los ensayos realizados con un  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  los valores de los dos materiales fueron similares al del material a base de Zircón puro.

### 8.3.3 Parámetros teóricos de resistencia al choque térmico.

Los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico fueron calculados a partir de las propiedades mecánicas evaluadas. Los valores de los mismos fueron ubicados en la tabla 8.7 a continuación.

Tabla 8.7: Parámetros teóricos de resistencia al choque térmico.

<b>Parámetro</b>	<b>Z0</b>	<b>ZMZ</b>	<b>ZM</b>
<b>R (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	65,7	81,6	103,0
<b>R''' (<math>\text{MPa}^{-1}</math>)</b>	30,4	18,8	13,1
<b>R<sub>ST</sub> (<math>\text{m}^{1/2}\cdot^\circ\text{C}</math>)</b>	1,19	1,10	1,43
<b>a<sub>t</sub> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	103,1	57,7	60,5

Como ya se describió anteriormente estos parámetros sugieren cual sería comparativamente la performance frente a choques térmicos de los materiales dependiendo de cual fuera el mecanismo de falla térmica.

- El parámetro R (ATE) predice un mejor comportamiento del material con adición de Mullita. (contrario a lo observado experimentalmente).
- El parámetro R''' (ABE) predice un empeoramiento de la RCT debida a la adición tanto de Mullita como de Mullita Zirconia .
- El parámetro R<sub>ST</sub> (TUH) propuesto por Hasselman, predice que la adición de MZ empeorara la RCT y la adición de Mullita la mejoraría.
- Por último la longitud característica de los defectos (a<sub>t</sub>) predice que ambos materiales con adición de segundas y terceras fases (ZM y ZMZ) poseerán un comportamiento similar y mejor al del material a base de Zircón puro.

Resumiendo, ninguno de los parámetros teóricos fue satisfactorio para predecir

cualitativamente el comportamiento relativo tanto frente al choque térmico como frente a la fatiga térmica. Lo cual demuestra que las suposiciones en las cuales se apoyan los modelos a lo que pertenecen estos parámetros no son aplicables para la comparación del comportamiento. Además el comportamiento a la fractura térmica de estos materiales es más compleja.

#### 8.4 Conclusiones parciales.

- Se estudió la influencia de la adición de Mullita y Mullita Zirconia en las propiedades mecánicas y de fractura de un material a base de Zircón.
- Se estudió la influencia de la adición de Mullita y Mullita Zirconia en el comportamiento frente al choque térmico de materiales de Zircón. En particular, se estudiaron la resistencia al choque térmico y la resistencia a la fatiga térmica.
- La adición de 15 % p/p Mullita incremento  $\sigma_f$ ,  $K_{IC}$  y  $\gamma_{NBT}$  pero no modificó el módulo de elasticidad.
- Introduciendo granos de MZ en la microestructura de un material de Zircón, las propiedades mecánicas no fueron modificadas notoriamente.
- Se determinaron pequeñas cantidades de Zirconia monoclinica proveniente de la disociación del Zircón. A pesar de que el tratamiento térmico principal superior a la temperatura de transformación de la Zirconia, no se ha detectado (por difracción de rayos X) Zirconia tetragonal en cantidad significativa.
- Tanto la RCT como la RFT fueron evaluadas satisfactoriamente con medidas dinámicas no destructivas (módulo de elasticidad). Al igual que el material a base de Zircón puro los materiales con Mullita y MZ mostraron un típico comportamiento de materiales frágiles.
- El agregado de Mullita a una matriz de Zircón indujo un efecto negativo tanto en la RCT como en la RFT, mientras que la adición de granos de MZ en la matriz de Zircón indujo una mejora en la RCT y en la RFT a  $\Delta T=800^\circ\text{C}$ .
- Los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico fueron calculados para los materiales estudiados en este capítulo. Los valores cayeron en el rango esperado comparativamente pero ninguno de ellos pudo predecir satisfactoriamente el comportamiento frente a cambios bruscos de temperatura. Este resultado se atribuye a que la complejidad del sistema es mayor a los modelos simplificados supuestos por las aproximaciones elegidas.
- Por último una conclusión más general es que los cambios propuestos en la composición del material permiten modificar levemente el comportamiento frente al choque térmico, pero no se puede dilucidar si la presencia de las nuevas fases modifica los mecanismos de falla térmica pues no se observan cambios importantes en los parámetros experimentales de resistencia al choque térmico.



## Capítulo 9

### Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de composites binarios de Zircón Mullita.

#### 9.1 Introducción

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización de materiales compuestos con Zircón y Mullita como fases mayoritarias. Los materiales compuestos, tienen actualmente un enorme desarrollo industrial y tecnológico, ya que amplían la capacidad de diseño de propiedades y comportamientos de materiales.

A pesar de ser dos materiales diferentes desde el punto de vista químico y cristalográfico, el Zircón y la Mullita poseen propiedades similares tales como la dilatación térmica, la resistencia mecánica y el módulo de elasticidad. Por otro lado, como se mencionó, las propiedades químicas son diferentes y, en consecuencia, la cantidad de cada una de las fases influirá, por ejemplo, en la resistencia a la corrosión.

Los materiales compuestos de Zircón Mullita de diversas composiciones (amplio rango) se obtuvieron por sinterización directa de granos comerciales de estas fases a partir de piezas consolidadas por el método de colado de suspensiones acuosas en moldes de yeso, se realizó una caracterización textural, microestructural, cristalográfica, mecánica y comportamiento frente a la fractura.

Seguido se realizaron los ensayos para evaluar el comportamiento frente al choque térmico y la fatiga térmica de esta serie de materiales.

Por último, se calcularon los valores de los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico (capítulo 2), y se compararon con los parámetros experimentales (capítulo 5). Se observó además como modificó el Zircón su comportamiento.

El rango de composiciones es tal que se espera que esté acompañado por diversas configuraciones microestructurales.

Las composiciones iniciales de estos materiales se ubican en el diagrama de fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (figura 9.1) y se los denominaron ZMX, donde X es el % p/p de Mullita en la composición inicial:

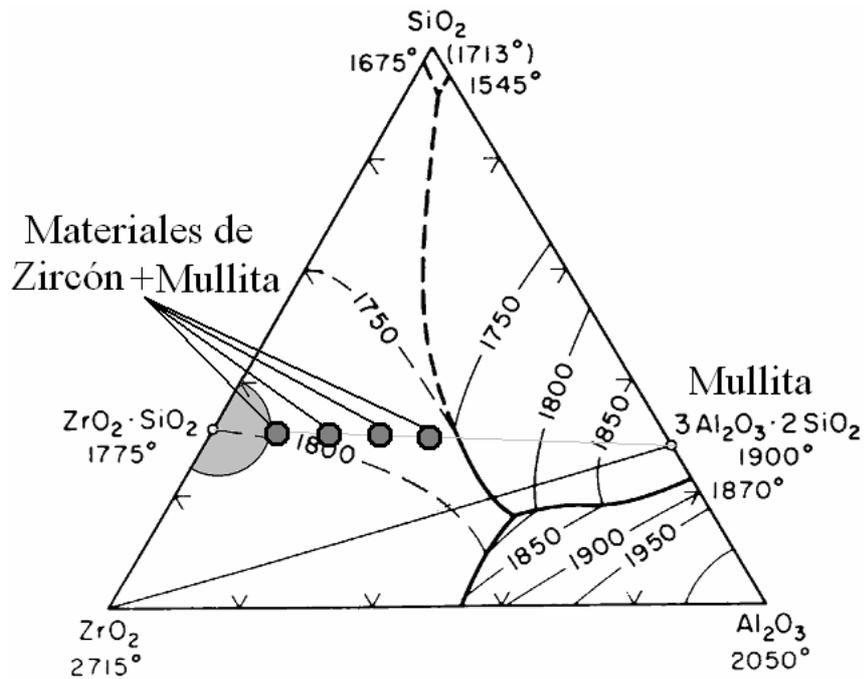


Figura 9.1: Composiciones estudiadas de los composites Zircón-Mullita.

## 9.2 Resultados y discusión.

### 9.2.1 Propiedades texturales:

Los resultados de las propiedades y del sinterizado se muestran en la tabla 9.1, donde se puede observar que todos los materiales tienen baja porosidad abierta. Como es de esperar la densidad aparente decrece al aumentar la cantidad Mullita en la composición pues su densidad es menor. La densidad relativa en el material de Zircón puro es menor que la alcanzada por los materiales compuestos Zircón Mullita y el grado de sinterización de los composites no cambia con el aumento de Mullita en la composición. Sin embargo, los composites con mayor cantidad de Mullita en su composición se encuentran más cerca del eutéctico del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (figura 9.1) lo que supone mayor formación de líquido durante el proceso y una mayor facilidad de sinterización. Así que es posible que los composites ZM35 y ZM45 posiblemente contengan una mayor proporción de fase vítrea.

Tabla 9.1: Propiedades texturales de los composites Zircón Mullita.

Material:	Z0	ZM15	ZM25	ZM35	ZM45
Densidad verde ( $\text{g./cm}^3$ )	2,8	2,82	2,75	2,63	2,40
Densidad aparente ( $\text{g./cm}^3$ )	4,1	3,99	3,85	3,70	3,55
Densidad relativa (% teórica)	88	92	92	92	92
Porosidad abierta (%)	1	1	<1	<1	≈1

### 9.2.2 Fases cristalinas presentes

El difractograma de los distintos materiales se muestra a continuación en la figura 9.2. Las fases mayoritarias de Zircón y Mullita se marcaron con las letras Z y m respectivamente. En la figura 9.3 se muestra un detalle del difractograma anterior, donde fueron observadas pequeñas difracciones de Zirconia tanto fase monoclinica como fase tetragonal. Estas provienen de la disociación térmica del Zircón. La temperatura de disociación depende de las impurezas presentes [Kaiser 2008].

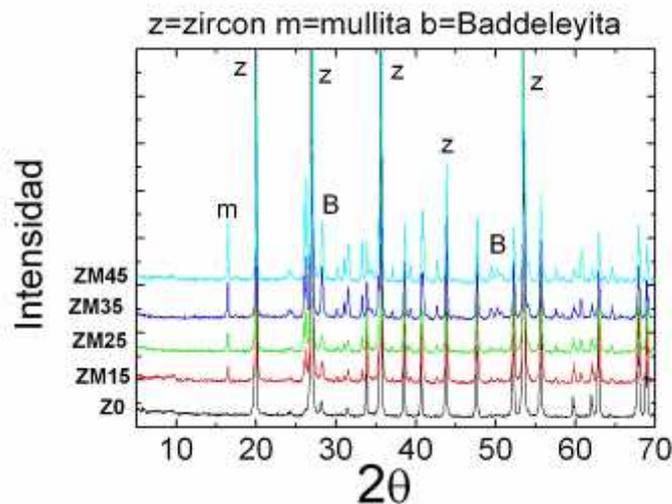


Figura 9.2: DRX de los composites Zircón-Mullita

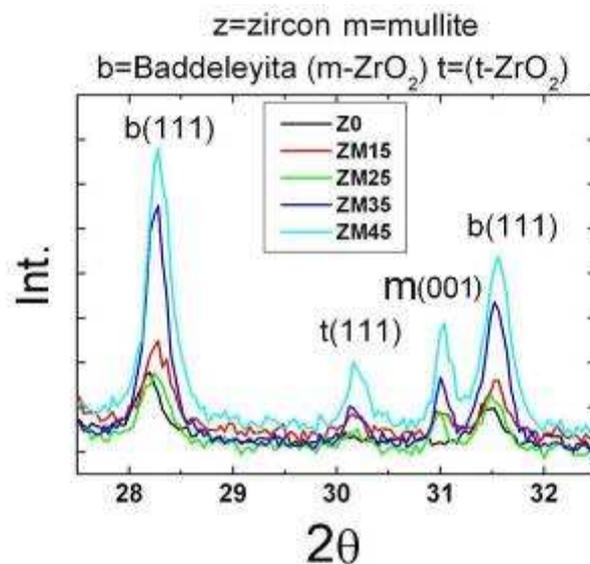


Figura 9.3: DRX de los composites Zircón-Mullita (Detalle).

Durante el procesamiento, y en particular durante el tratamiento térmico principal de 1600°C durante 2 horas, además de sinterizarse, el material sufre algunas transformaciones o reacciones. Las fases cristalinas finales evaluadas por el método de Rietveld difieren de las iniciales. Ambos resultados se muestran en la Tabla 9.2.

Como ya se mencionó en los capítulos anteriores en el material a base de Zircón puro algunos granos de Zircón se disocian en Zirconia y sílice. La primera es detectada en forma de Zirconia monoclinica como principal fase de Zirconia y con un pequeño porcentaje de Zirconia tetragonal. Los valores evaluados por el Método de Rietveld así lo demuestran.

La Zirconia sufre la transformación martensítica (capítulo 2), de monoclinica a tetragonal

alrededor de los 1100°C en la etapa de calentamiento y de tetragonal a monoclinica alrededor de los 900°C en el enfriamiento, determinando un ciclo de histéresis, ya que la transformación tiene asociado un cambio de volumen observable por dilatometría si es que la cantidad de Zirconia es suficiente.

Tabla 9.2: Composiciones de los compositos Zircón-Mullita.

Material	Composición inicial (% p/p)		Composición final (% p/p)			
	Zircón	Mullita	Zircón	Mullita	m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>
Z0	100	0	97	0	3	0,1
ZM15	85	15	82	14	4	0,29
ZM25	75	25	73	23	4	0,35
ZM35	65	35	54	34	11	0,65
ZM45	55	45	46	44	10	0,75

Se ha demostrado que si los granos de Zirconia son menores a un tamaño crítico la fase tetragonal es retenida, siempre que esté inmersa en una matriz lo suficientemente rígida. En consecuencia, la presencia de partículas de t-ZrO<sub>2</sub> indica la existencia de partículas menores al tamaño crítico, es decir, la transformación inversa solo ocurrió parcialmente. Estas partículas por más que se encuentran en una pequeña proporción podrían mejorar la tenacidad de un material cerámico a través de un mecanismo de “transformation toughening” descrito en el capítulo 2.

Por otro lado, en el difractograma de la figura 9.3 se observa un aumento gradual de la cantidad de las tres fases minoritarias (Mullita, m-ZrO<sub>2</sub> y t-ZrO<sub>2</sub>) en la serie. Teniendo en cuenta que la cantidad de Zircón decrece, queda claro que la presencia de Mullita aumenta tanto la disociación del Zircón como la retención de la fase tetragonal de Zirconia. La relación de t-ZrO<sub>2</sub> con m-ZrO<sub>2</sub> es similar en todos los compositos (menor al 10%).

### 9.2.3 Microestructura.

Todos los materiales presentaron microestructuras densas con pequeña porosidad cerrada indicado con P en las figuras 9.4-9.6. No hay dirección ni orientación preferencial para los granos de las distintas fases: Zircón (Z), Mullita (M), Zirconia (B). La microestructura obtenida por sinterización directa de piezas consolidadas a partir de colado en moldes de yeso de suspensiones acuosas concentradas, es similar a la obtenida por diferentes vías de procesamiento. [Mori 1990] [Moreno 1991] [Singh 1991] [Shi 1995] [Shi 1998].

Las micrográficas muestran un alto grado de sinterización, alcanzado por todos los materiales compuestos. Sin embargo el proceso de sinterización del material a base de Zircón puro Z0 (figura 7.2), ha demostrado estar en la etapa de formación de cuellos entre granos. Algunos granos mas claros se divisan en la microestructura de este material, los cuales corresponden a partículas de ZrO<sub>2</sub> (EDAX). Esto fue corroborado por el análisis de DRX (capítulo 7).

Procesados en las mismas condiciones, los materiales compuestos (ZM15-45) muestran un mayor grado de sinterización (ver tabla 9.1) y una menor porosidad (P). Los poros aparecen de color negro en las figuras, las fases fueron identificadas mediante EDAX y los granos de Zirconia (productos de la descomposición térmica) aparecen asociados a las interfases Zircón-Mullita o a lo sumo inmersos en Mullita.

Los dos primeros materiales, ZM15 y ZM25, presentan una configuración formada por granos de Zircón actuando como matriz de granos de Mullita (10-15µm) y Zirconia (1-2µm) dispersos (figura 9.4). El diámetro medio inicial de la Mullita era 5 veces menor, mostrando que hubo un proceso de crecimiento de grano durante el procesamiento (la sinterización).

Teniendo en cuenta el alto contenido y la baja densidad de la Mullita, es de esperar que su fracción volumétrica sea lo suficientemente alta como para que se convierta en la fase

mayoritaria en el caso de los materiales ZM35 (figura 9.5) y ZM45 (figura 9.6). En estos casos la Mullita forma una matriz en la cual se distribuyen los granos de Zircón ( $10\ \mu\text{m}$ ) y Zirconia ( $1\text{-}2\ \mu\text{m}$ ) de manera homogénea. Nuevamente, el diámetro inicial del Zircón era alrededor de  $2\ \mu\text{m}$  evidenciando crecimiento de grano durante el tratamiento térmico principal.

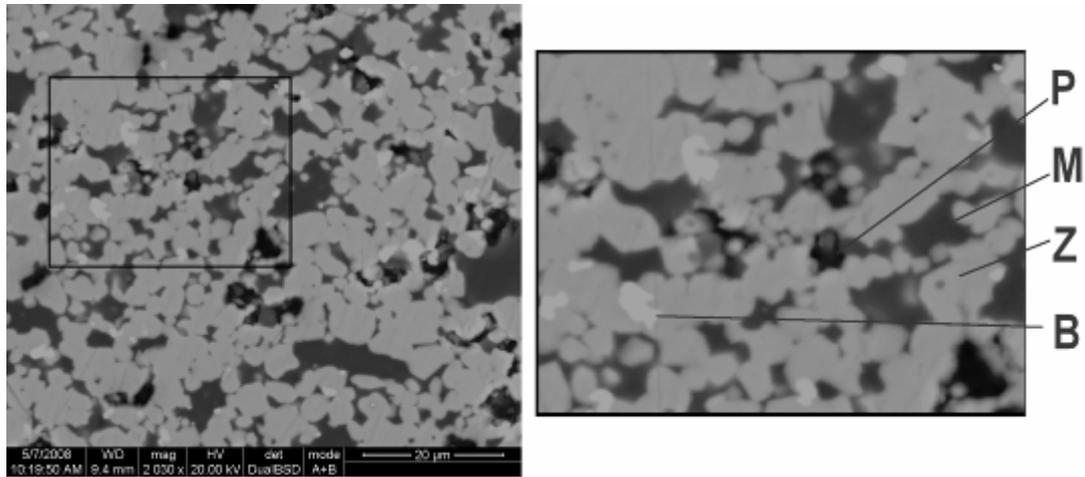


Figura 9.4: Micrografías MEB del compuesto ZM15 (x2000 y x4000); Poro (P), Mullita (M), Zircón (Z), Zirconia (B).

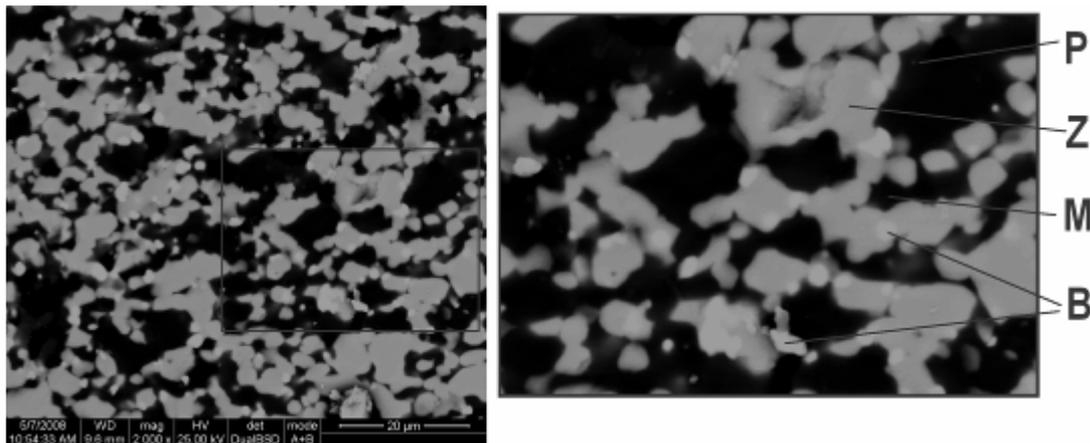


Figura 9.5: Micrografías MEB del compuesto ZM35 (x2000 y x4000); Poro (P), Mullita (M), Zircón (Z), Zirconia (B).

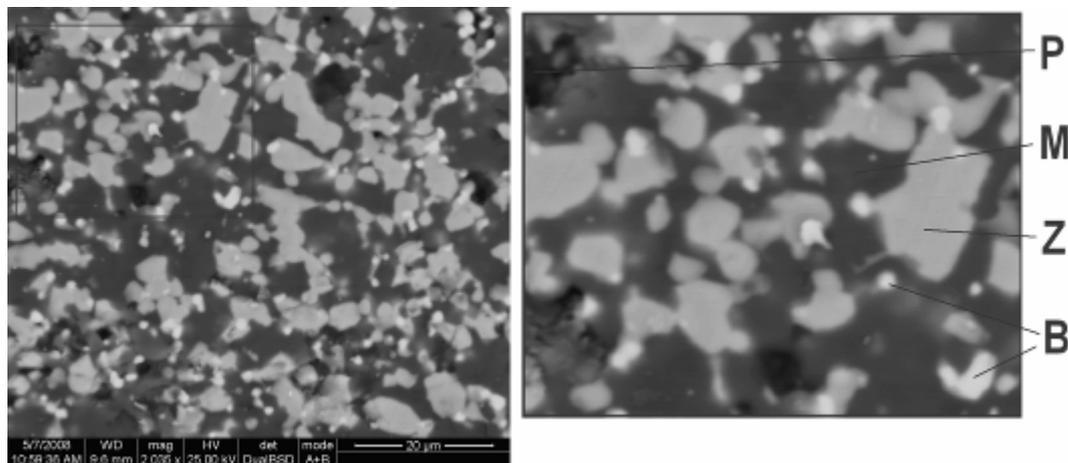


Figura 9.6: Micrografías MEB del compuesto ZM45 (x2000 y x4000); Poro (P), Mullita (M), Zircón (Z), Zirconia (B).

### 9.2.4 Propiedades mecánicas, Resistencia mecánica ( $\sigma_f$ ) y módulo de elasticidad ( $E_0$ ) de los composites Zircón-Mullita:

Los valores de resistencia mecánica y módulo de elasticidad dinámicos de los materiales estudiados en las condiciones descritas en el capítulo 5, se graficaron en función de la cantidad de Mullita (% p/p) de los materiales compuestos de Zircón Mullita en la figura 9.7.

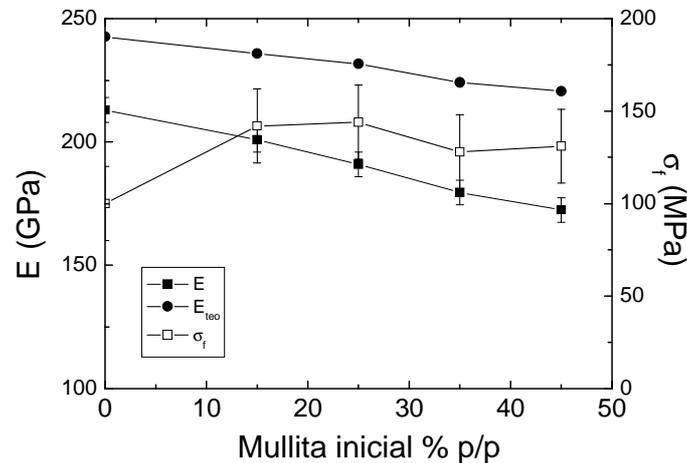


Figura 9.7: Módulo de elasticidad ( $E$ ) y resistencia mecánica ( $\sigma_f$ ) en función del contenido de Mullita de los composites Zircón Mullita.

Los valores ( $E_0$ ) obtenidos fueron levemente inferiores a los informados previamente para materiales basados en Zircón puro y Mullita pura (244 GPa y 204 GPa respectivamente [Hamidouche 2007]). Esto era esperable ya que en aquellos casos se los obtuvo por prensado isostático y a mayor temperatura de modo que la porosidad de los composites es probablemente la principal causa de las desviaciones de los valores experimentales así como la presencia de otras fases como la Zirconia.

En la misma figura se graficó una estimación teórica ( $E_{teo}$ ) del valor de elasticidad a partir de la fracción volumétrica de cada una de las fases siguiendo la siguiente expresión (ecuación 9.1).

$$E_{teo} = \sum(E_i \cdot V_i) \quad (9.1)$$

Donde  $E_i$  y  $V_i$  son: el módulo de elasticidad y la fracción volumétrica de cada una de las fases cristalinas presentes en el material (evaluadas por el método de Rietveld). Los valores utilizados fueron, 244 MPa, 204 MPa y 200 MPa para el Zircón, la Mullita y la m-ZrO<sub>2</sub> respectivamente. Ambos módulos el teórico y el experimental, decrecen linealmente con la cantidad de Mullita en la composición inicial siguiendo las siguientes ecuaciones:

$$E_{Teo} = 243 - 0,51 \cdot M \quad (9.2)$$

$$E = 213 - 0,92 \cdot M \quad (9.3)$$

Donde  $M$  es el % p/p de Mullita. El decrecimiento experimental es casi el doble que el del teórico (valor de las pendientes), es decir, existe una desviación de la regla de las mezclas atribuible a la aparición de grietas u otros defectos en la microestructura.

El valor de la resistencia mecánica ( $\sigma_f$ ) de los composites de Zircón Mullita estudiados es

30% mayor a la resistencia mecánica del material a base de Zircón puro, tal vez, por la mayor sinterización alcanzada (ver MEB). El valor de la resistencia mecánica de estos composites no depende de la proporción de cada una de las fases en el rango estudiado y los valores son levemente menores a los de materiales basados en cada una de las fases:  $\sigma_f \approx 254$  MPa para un material de Mullita,  $\sigma_f \approx 150-320$  MPa para varios materiales de Zircón y  $\sigma_f \approx 170$  MPa para un material compuesto de Zircón Mullita obtenido por reacción sinterización y prensado isostático. Las diferencias pueden ser explicadas tanto por las diferentes rutas de procesamiento, y la presencia de fase no cristalina y/u otros defectos microestructurales como poros y bordes de granos. La presencia en distintas proporciones de terceras fases como la Zirconia.

Es interesante analizar de la diferencia en las tendencias de la resistencia mecánica y el módulo de elasticidad. Ambas propiedades, en principio, dependen de la integridad de la microestructura, pero la primera depende del tamaño de la grieta mas importante, y la segunda evalúa la integridad de la pieza como un todo, por lo que la influencia de las distintas fases en dichas propiedades es distinta, ya que seguramente el desarrollo de microgrietas y otros defectos por la incorporación de Zirconia no es “censada” por el  $\sigma_f$  y sí por el módulo de elasticidad. Los defectos más importantes están asociados a los poros y a otros macro defectos de los materiales.

### 9.2.5 Propiedades de fractura: Tenacidad ( $K_{IC}$ ) y Energía de iniciación de fractura ( $\gamma_{NBT}$ )

Los valores de  $K_{IC}$  (en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) y  $\gamma_{NBT}$  (en  $\text{joules}/\text{m}^2$ ) son comparables con los evaluados en materiales similares [Hamidouche 2007]. Como primer análisis se puede concluir que tanto la tenacidad como la energía superficial de iniciación a la fractura de estos materiales han sido mejoradas por la presencia de Mullita e incluso en los materiales compuestos de Zircón-Mullita, ricos en Zircón, crecen linealmente con el porcentaje en peso de Mullita (M) de acuerdo con las siguientes aproximaciones (ecuaciones 9.4 y 9.5) lineales obtenidas de los datos de la figura 9.8.

$$K_{IC} = 1,73 + 0,02.M \quad (9.4)$$

$$\gamma_{NBT} = 6,197 + 0,30.M \quad (9.5)$$

( $R^2=0,93$  y  $R^2=0,91$  respectivamente)

Teniendo en cuenta que la ecuación lineal se adapta sólo aceptablemente se realizó un segundo análisis de la figura 9.8, se puede observar que existen dos zonas: una hasta 25% de Mullita y otra con mayores valores de tenacidad para los valores de 35 y 45 % p/p de Mullita, esto coincide con el cambio de configuración de los materiales compuestos. Es decir cuando la fase continua es Mullita, la tenacidad aumenta por encima de lo esperable para la regla de las mezclas. La gráfica de la tenacidad vs. M (% p/p) (figura 9.8) presenta una pendiente mas baja cuando la matriz es de Zircón (zona A) y una mayor cuando la matriz es de Mullita (zona B). El fuerte aumento de  $K_{IC}$  y  $\gamma_{NBT}$  coincide con un incremento notable en el contenido de Zirconia total en estos materiales (ver tabla 9.2).

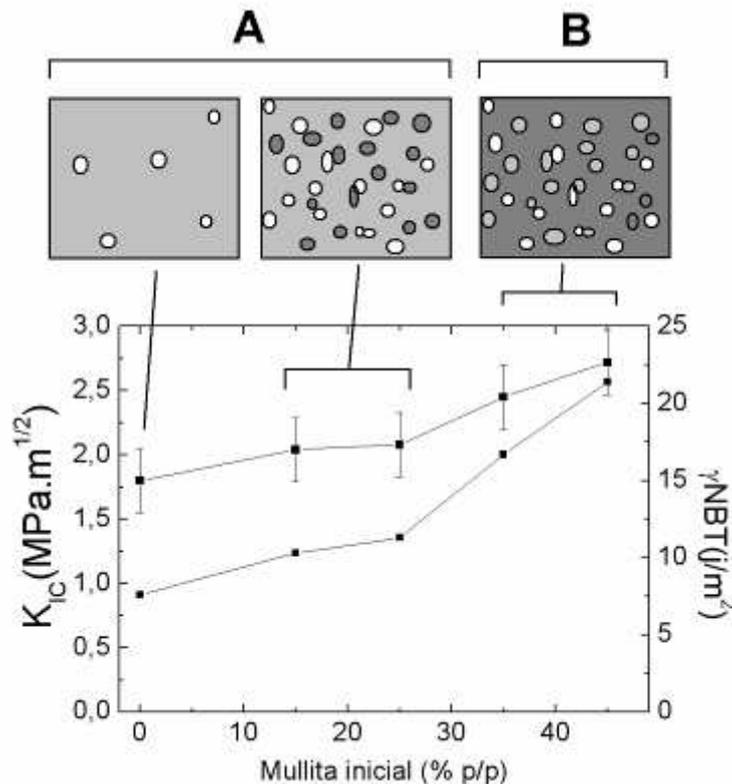


Figura 9.8: Configuración microestructural, tenacidad ( $K_{IC}$ ) y energía de iniciación de fractura ( $\gamma_{NBT}$ ) de los composites Zirconia Mullita, en función de la cantidad de Mullita en la composición. (A: matriz de Zirconia; B: Matriz de Mullita)

### 9.2.6 Aumento de la tenacidad de los materiales (“toughening”).

Incorporando partículas (granos) de Zirconia a una matriz cerámica se logra un aumento importante de la tenacidad ( $K_{IC}$ ). Intervienen varios mecanismos: esfuerzos inducidos por la transformación (“toughening: stress-induced transformation”), microgrietas, puenteo y deflexión de grietas (capítulo 2). Cual o cuales de estos mecanismos opera en cada material depende de diversas variables tales como, rigidez de la matriz, tamaño de la partícula de Zirconia, composición química, temperatura, resistencia mecánica entre otros.

A continuación en las figuras 9.9 y 9.10, se grafica la tenacidad en función de la cantidad de Zirconia total ( $m\text{-ZrO}_2 + t\text{-ZrO}_2$ ) y de la Zirconia tetragonal respectivamente.

La presencia de la segunda fase favoreció la disociación térmica del Zirconia, con aparición de  $ZrO_2$ . Por otro lado, a pesar que el rango de proporciones de Mullita fue amplio, (15-45 % p/p de Mullita), la cantidad de Zirconia monoclinica muestra dos situaciones: los tres primeros materiales de la serie Z0, ZM15, ZM25 presentaron menos del 5 % p/p de  $m\text{-ZrO}_2$  y los materiales con matriz de Mullita con partículas de Zirconia y Zirconia dispersas presentaron alrededor de 10 % p/p de  $m\text{-ZrO}_2$  a las cuales le corresponde dos valores de tenacidad  $\approx 2,0$  MPa.m<sup>1/2</sup> para las primeras (Z0, ZM15 y ZM25) y  $\approx 2,5$  MPa.m<sup>1/2</sup> para los composites mas ricos en Mullita. Por otro lado este incremento en la composición fue acompañado por un cambio, también gradual, en la configuración microestructural del material. Es decir, estas dos situaciones (A y B en la figura 9.9) están asociadas a dos configuraciones bien definidas (figura 9.8), en la primera hay matriz de Zirconia y en la segunda la fase continua es la de Mullita.

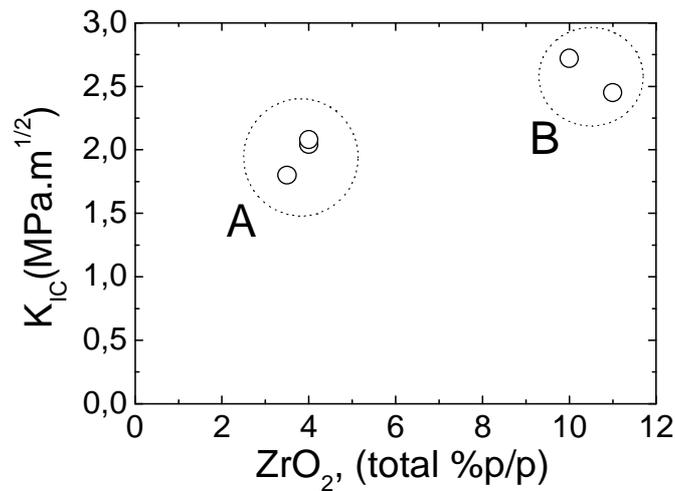


Figura 9.9: Tenacidad de los composites Zircón Mullita en función de la cantidad de Zirconia total.

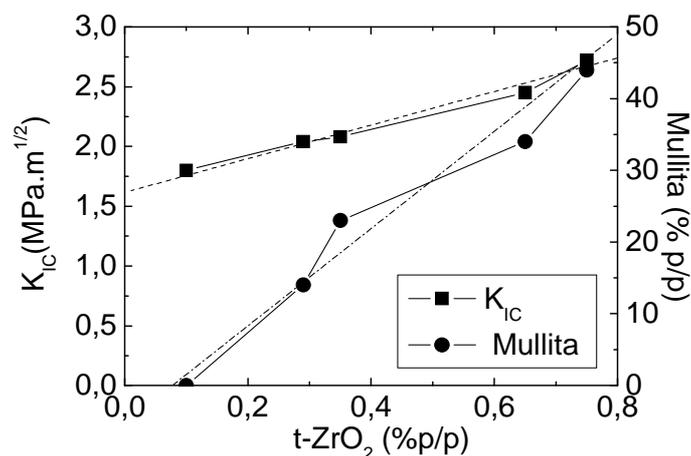


Figura 9.10: Cantidad de Mullita (% p/p) y tenacidad ( $K_{IC}$ ) de los composites Zircón Mullita en función de la cantidad de Zirconia tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>).

Finalmente, aunque la cantidad de Zirconia tetragonal evaluada por el método de Rietveld a partir de los difractogramas fue en todos los casos menores al 1%, (tabla 9.2) está linealmente correlacionada con la tenacidad del material ( $K_{IC}$ ), de acuerdo con la ecuación 9.6, donde T es el porcentaje de t-ZrO<sub>2</sub> (figura 9.10).

$$K_{IC} = 1.64 + 1.35.T \quad (9.6)$$

La presencia de esta fase podría justificar el incremento de la tenacidad a la fractura si el único mecanismo de mejora de la tenacidad fuera el de transformación (capítulo 2). Pero la proporción de t-ZrO<sub>2</sub> (T) también está correlacionada linealmente con la cantidad de Mullita en la proporción inicial (M) de acuerdo con la ecuación (9.7).

$$T = 0.0627 + 0.0159.M \quad (9.7)$$

Debido a que los composites contienen una cantidad importante de m-ZrO<sub>2</sub> además de la fase

tetragonal, no se puede aseverar que sea el único mecanismo interviniente en el aumento de la tenacidad.

### 9.3 Comportamiento frente al choque térmico de materiales de Zircón Mullita.

#### 9.3.1 Resistencia al choque térmico (RCT).

La técnica empleada fue descrita en el capítulo 5. Es bien sabido que la presencia de grietas, fisuras, poros o cualquier tipo de defecto baja el valor del módulo de elasticidad de los materiales frágiles y es por eso que el proceso, ya sea iniciación o propagación de grietas reducirá el valor de E. La figura 9.11 muestra el resultado de dicho ensayo.

En la figura 9.11 se observa el valor de  $E/E_0$  para probetas con choques térmicos de severidad ascendente (mayor  $\Delta T$ ). El primer análisis de esta figura nos dice que el comportamiento de todos los materiales compuestos de Zircón Mullita (hasta un 45 % p/p) frente a la severidad del choque térmico es similar, y por debajo de la performance del material basado en Zircón puro obtenido en las mismas condiciones.

El hecho de que el comportamiento de los composites sea similar es remarcable pues los materiales son bastante diferentes en terminos del contenido de las fases cristalinas.

No obstante, a partir de la figura se pueden hacer algunas observaciones: existe una caída de  $E/E_0$  para tratamientos de  $\Delta T \geq 400^\circ\text{C}$  es decir que el valor experimental de la diferencia de temperatura crítica  $\Delta T_c$  estará en el intervalo entre  $200^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ . El segundo parámetro experimental estudiado es el  $E/E_0$  a  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ , cuyos valores se muestran en la tabla 9.3 y se grafican en la figura 9.12 para las distintas composiciones iniciales.

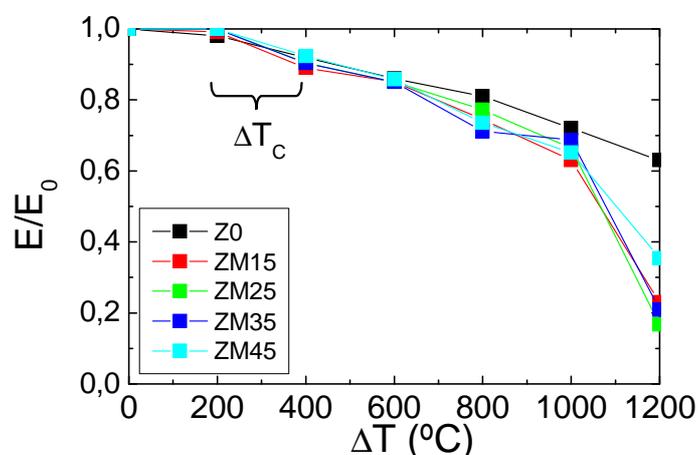


Figura 9.11: RCT de los materiales compuestos de Zircón Mullita.

Tabla 9.3: Parámetros experimentales de resistencia al choque térmico.

% p/p de Mullita	$\Delta T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$E/E_0$ ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ )
<b>0</b>	200-400	0,72
<b>15</b>	200-400	0,63
<b>25</b>	200-400	0,66
<b>35</b>	200-400	0,69
<b>45</b>	200-400	0,65

Se observa que el comportamiento del material basado en Zircón es ligeramente superior al de

los composites. Es por eso, que fue necesario encontrar parámetros numéricos que describieran al comportamiento completo y de manera más precisa. Por esta razón se aplicó el ajuste por cuadrados mínimos de dichos valores con la ecuación presentada en el capítulo 5 (ecuación 5.2). Un ejemplo de dicho ajuste se muestra en la figura 9.13.

De dicho ajuste se obtiene el parámetro  $a$  que se grafican en función de la composición inicial de los composites en la figura 9.14 (gráfico de barras).

Del análisis de la figura 9.13 y 9.14 se comprueba que el comportamiento frente al choque térmico de los materiales de Zircón Mullita en el rango de composiciones estudiado es similar y a la vez difiere del comportamiento de un material a base de Zircón puro procesado en las mismas condiciones cuya RCT es levemente superior.

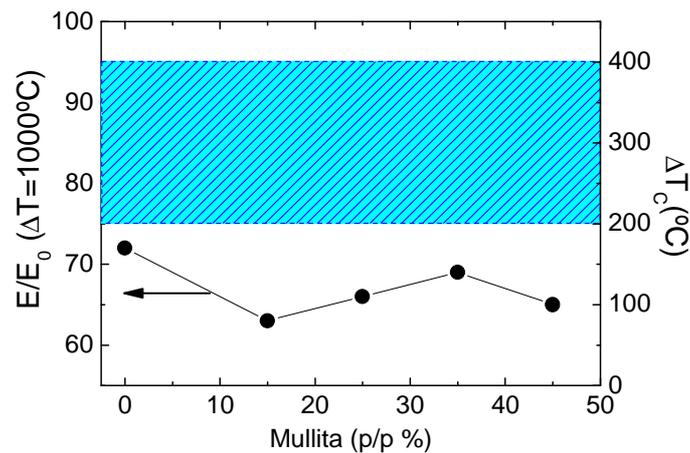


Figura 9.12: Parámetros experimentales de RCT de los composites de Zircón Mullita en función de la cantidad de Mullita en la composición inicial del compuesto.

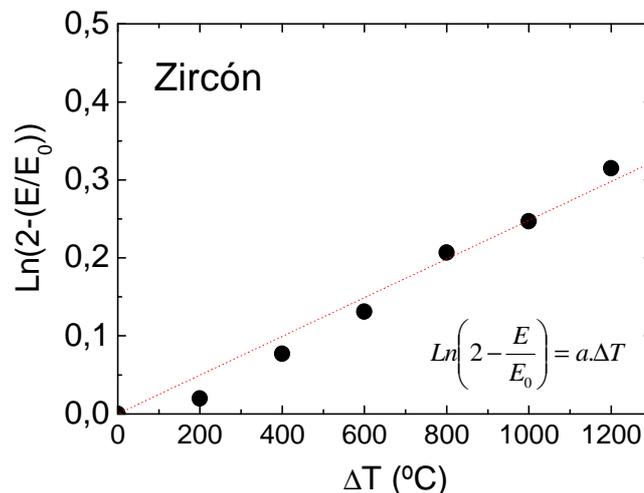


Figura 9.13: RCT del material a base de Zircón (Z0) (ejemplo).

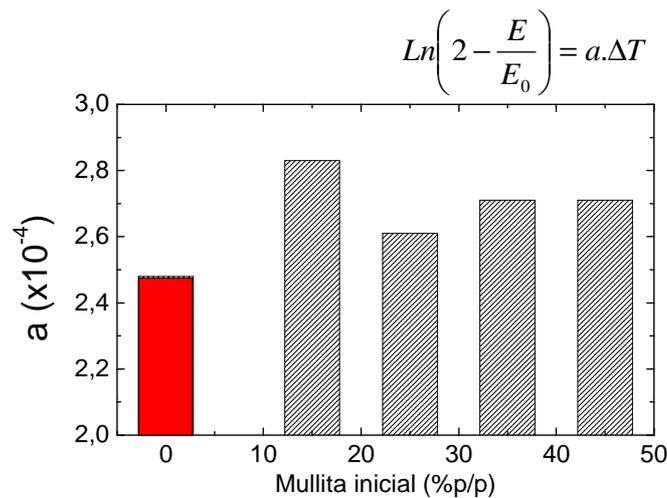


Figura 9.14: Valores del parámetro del comportamiento de RCT ( $a$ ).

### 9.3.2 Resistencia a la fatiga térmica (RFT):

Las Figuras 9.15 y 9.16 muestran la variación de la relación  $E/E_0$  (donde  $E$  y  $E_0$  son el módulo de elasticidad después del choque térmico y el original respectivamente) en función del número ( $N$ ) de choques térmicos de  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  y  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  para las distintas composiciones. Se observa que el comportamiento frente a sucesivos choques térmicos de los materiales obtenidos presenta una forma característica similar a la citada en la literatura (capítulo 2). La reducción significativa de  $E/E_0$  hasta los dos o tres ciclos indica que la microestructura se degrada de manera importante. Con el aumento del número de ciclos el módulo de elasticidad permanece casi constante evidenciando que no hubo mayores propagaciones de las fisuras ya existentes ni formación de nuevas fisuras, lo que concuerda con los resultados anteriores, nombrados en el capítulo 2.5.

En el caso de  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  todos los materiales estudiados retuvieron entre un 60% y 65% del módulo de elasticidad inicial salvo el material con 25% de Mullita en su composición que retuvo 10% más, es decir, tuvo mayor resistencia a la fatiga térmica.

Por otro lado, cuando los ensayos de sucesivos choque térmicos fueron a  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  el material de Zircón puro Z0, tuvo mejor RFT ya que retuvo el 50% del valor inicial del módulo de elasticidad, y para los materiales compuestos ZM fue menor al 40% y además tardaron un ciclo más en llegar a la situación estable o de saturación frente al choque.

Queda claro que la relación  $E/E_0$  depende del número de ciclos térmicos, y como se describió oportunamente, se calcularon los parámetros experimentales de resistencia a la fatiga térmica. (Capítulo 5).

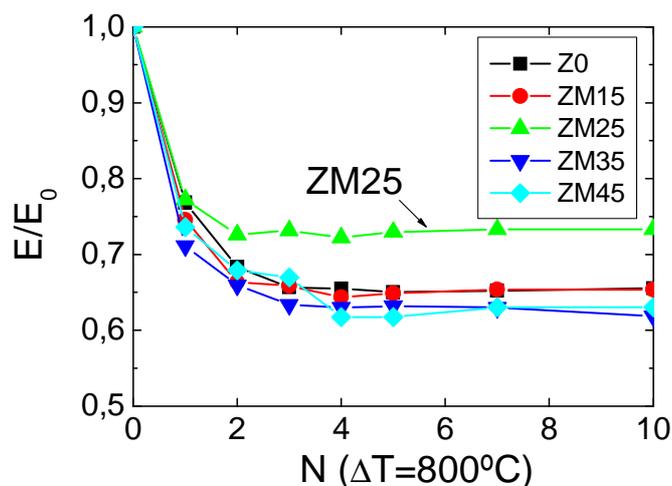


Figura 9.15: RFT de los composites de Zircón Mullita con  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ .

Cabe destacar que el parámetro B corresponde al valor asintótico (de saturación) de la relación  $E/E_0$  es decir  $E_f/E_0$ . Ajustando la expresión propuesta (ecuación 5.9) para los puntos experimentales de los materiales estudiados se encontraron los siguientes parámetros B y b para el comportamiento frente a sucesivos choques de  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  y  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ .

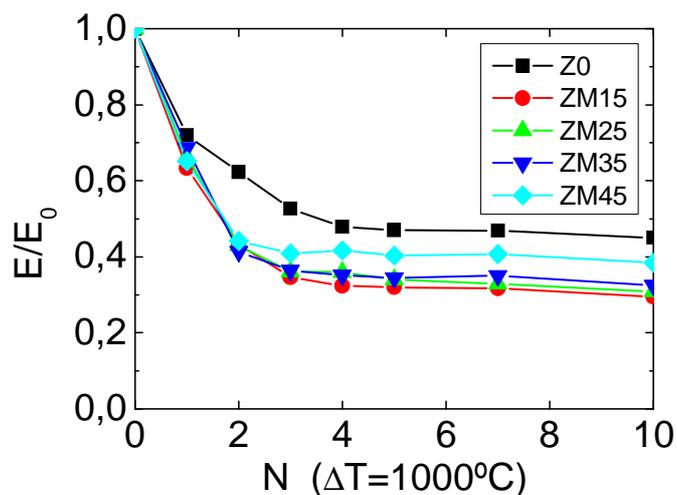


Figura 9.16: RFT de los materiales compuestos de Zircón Mullita con  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ .

Para ejemplificar la correlación de dicho ajuste se grafica en la figura 9.17 para el material Z0. La diferencia entre el valor experimental y el valor teórico es en todos los casos menor al 0.1%. Se podría decir que B (el valor asintótico) está asociado a la resistencia a la propagación de las grietas y b (coeficiente exponencial) está asociado a la resistencia a la iniciación de las grietas. Los valores los parámetros B y b para los ensayos realizados se muestran en la tabla 9.4.

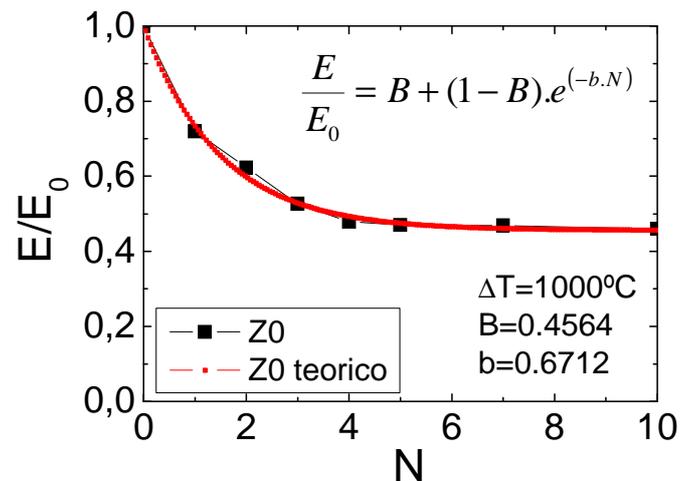


Figura 9.17: Comparación entre la RFT experimental y la ajustada del material a base de Zircón puro, con  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 9.4: Valores de los resultados del ajuste lineal por cuadrados mínimos de las curvas de RFT a  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  y  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ .

	$\Delta T=800^{\circ}\text{C}$			$\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$		
	$B_{800}$	$b_{800}$	<b>R</b>	$B_{1000}$	$b_{1000}$	<b>R</b>
<b>Z0</b>	0,6513	1,1351	0,999	0,4570	0,6710	0,997
<b>ZM15</b>	0,6487	1,3410	0,999	0,2993	0,7956	0,998
<b>ZM25</b>	0,7283	1,8814	0,998	0,3160	0,7772	0,996
<b>ZM35</b>	0,6288	1,4502	0,998	0,3244	0,7912	0,991
<b>ZM45</b>	0,6296	1,1356	0,993	0,3915	0,9750	0,995

Para ver la influencia del cambio de composición en la RFT es que se grafican los valores de estos parámetros en función de la cantidad de Mullita (% p/p) en las figuras 9.18 y 9.19.

$E_f/E_0$  ( $B$ ) muestra que para la RFT con  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  el material con 25% de Mullita inicial (ZM25) es el que tuvo claramente mejor performance, y que el resto de los materiales compuestos se comporta de igual manera que el material basado en Zircón puro (Z0) mientras que, con un ensayo mas severo de sucesivos choques de  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ , el comportamiento de los materiales compuestos de Zircón-Mullita es menor al material de Zircón puro, similar entre sí y levemente superior con mayor cantidad de Mullita en la composición.

Todos estos parámetros ( $a$  para RCT;  $B_{800}$ ,  $B_{1000}$ ,  $b_{800}$  y  $b_{1000}$  para RFT) en principio tienen una función comparativa ya que están fuertemente ligados a todas las condiciones de ensayo: temperatura, medio de enfriamiento, tamaño y forma de la probeta, y de las propiedades macroscópicas elegidas para monitorear la degradación de la microestructura, etc. pero son una manera sistemática de ponderar la influencia las variables de procesamiento en dichos comportamientos, y aportarían a futuro a una disminución del número de ensayos para poder caracterizar la RCT y RFT de materiales cerámicos frágiles.

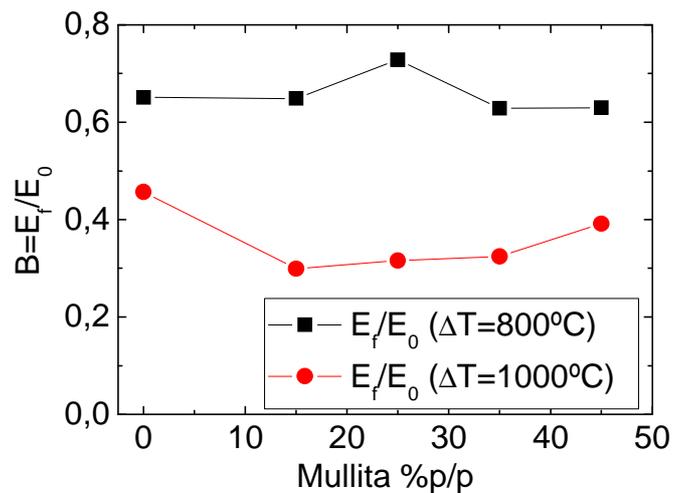


Figura 9.18: Parámetro  $B$  en función de la cantidad inicial de Mullita en los composites Zircón Mullita con  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  y  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ .

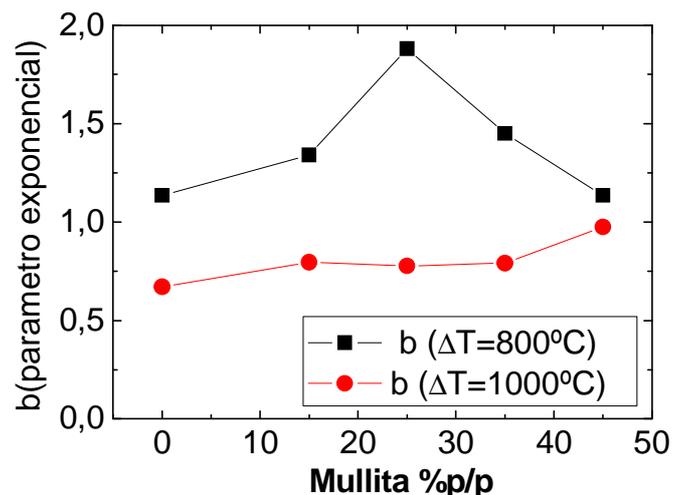


Figura 9.19: Valor del parámetro exponencial  $b$  de la RFT de los composites Zircón Mullita.

### 9.3.3 Parámetros teóricos de resistencia al choque térmico, resultados:

Como era de esperarse a partir lo observado en las expresiones que definen a los parámetros teóricos descritos en el capítulo 2, los resultados son contradictorios y sus valores se muestran en la tabla 9.5. Cada uno de los tres modelos estudiados dió el siguiente resultado:

**ATE:** Predice que la RCT de los cerámicos a base de Zircón puro es inferior que la de los cerámicos compuestos con Zircón y Mullita como fases cristalinas mayoritarias y que además la RCT de estos últimos será similar.

**ABE:** Predice que la RCT de los cerámicos a base de Zircón puro será mejor a la de los cerámicos elaborados con Zircón y Mullita como fases cristalinas mayoritarias y coincide en que la RCT de estos últimos será similar.

**TUH:** Esta teoría predice que, al igual que la ATE, el agregado de una segunda fase de Mullita a los materiales de Zircón mejoraría la RCT pero este modelo sugiere que esta mejora

será aún mayor cuanto mayor sea la fracción de esta segunda fase.

Tabla 9.5: Valores de los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico de los materiales estudiados

Material.	R (°C)	R''' (MPa <sup>-1</sup> )	R <sub>ST</sub> (m <sup>1/2</sup> .°C)
<b>Z0</b>	65,7	30,4	1,19
<b>ZM15</b>	98,9	14,2	1,43
<b>ZM25</b>	105,6	13,1	1,54
<b>ZM35</b>	99,8	15,6	1,93
<b>ZM45</b>	106,4	14,3	2,23

Comparando estas predicciones con los gráficos de RCT y RFT experimentales (Figuras 9.11, 9.15 y 9.16) con los parámetros de ajuste de dichos comportamientos (tabla 9.4 y figura 9.13) resulta que la teoría basada en un balance energético es la que mejor representa el comportamiento experimental.

En estos materiales la iniciación de las fisuras es inevitable y la propagación de las mismas es la etapa que controla la falla por cambios bruscos de temperatura y concuerda con el hecho de que la vía de procesamiento elegida produce una microestructura con una importante población de defectos como poros, bordes de granos y microgrietas.

Gráficamente, se evidencia que el modelo basado en un balance energético representa la diferencia entre la RCT de los materiales compuestos y el material basado solamente en Zircón (Z0) en la figura 9.20; en la cual se grafican dos parámetros experimentales ( $E/E_0$   $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  y  $E_f/E_0$   $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ) versus el parámetro teórico derivado de dicho modelo (R''').

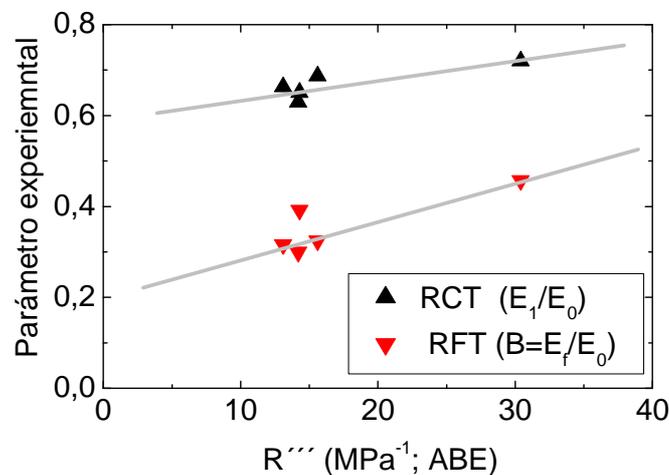


Figura 9.20: Parámetros experimentales de RCT y RFT versus el parámetro teórico R'''.

#### 9.4 Conclusiones parciales:

- Con las condiciones de procesamiento elegidas se obtuvieron materiales densos de Zircón Mullita de un amplio rango tanto de composiciones como de configuraciones microestructurales.
- La Mullita favorece la disociación térmica del Zircón en Zirconia cristalina y sílice.
- Cierta parte de la Zirconia es retenida en su forma tetragonal por la matriz cerámica, es decir, la transformación martensítica inversa es parcial.

- La presencia de esta fase puede producir el mecanismo de “transformation toughening” consecuente con el incremento de la tenacidad observado.
- Las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales compuestos de Zircón-Mullita fueron evaluadas y comparadas con los valores de una material basado en Zircón puro procesado en las mismas condiciones.
- En el rango de composiciones estudiado la resistencia mecánica no está correlacionada con la composición del composito. En cambio  $E$ ,  $K_{IC}$  y  $\gamma_{NBT}$  dependen linealmente con la cantidad de Mullita en el composito Zircón-Mullita. Pudiendo esto estar relacionado con la relación que tienen estas propiedades con la distribución (y tamaños) de defectos (grietas poros, dislocaciones, etc.)
- La tenacidad además de depender la de composición, depende de la configuración de la microestructura y se encontró que una matriz de Mullita con partículas de Zircón y Zirconia dispersas posee una mayor tenacidad y una mayor energía de iniciación de fractura.
- Se evaluó experimentalmente la RCT y la RFT de cerámicos densos de Zircón Mullita, en un amplio rango de composiciones (15-45% p/p) y se los comparó con un material procesado a base de Zircón puro. Todos los materiales estudiados mostraron una aceptable resistencia frente al choque térmico puesto que retuvieron parcialmente su elasticidad luego de choques de hasta 1200°C y un comportamiento similar a cerámicos refractarios frágiles.
- Se modelaron tanto la RCT como la RFT con funciones empíricas con muy buenos ajustes entre los valores experimentales y los calculados.
- Todos los materiales estudiados presentaron una  $\Delta T_c$  experimental entre 200° y 400°C a diferencia de la  $\Delta T_c$  teórica (R) cuyo valor apenas superó los 100°C
- El material de Zircón puro presentó mejor RCT en comparación con los materiales bifásicos de Zircón Mullita.
- En el rango estudiado, la RCT y la RFT de los materiales compuestos de Zircón Mullita presentan una baja dependencia con el contenido de fases en el composito, quizás por el hecho de que tanto la Mullita como el Zircón poseen similares propiedades mecánicas ( $E$ ,  $\sigma_f$ ,  $\alpha$ ) como fases individuales.
- Se comparó el comportamiento experimental con el predicho a partir de diversos modelos de resistencia al choque térmico de materiales cerámicos frágiles. La tendencia experimental se reprodujo fielmente por el modelo basado en un balance energético ( $R''$ ).





propiedades de materiales cerámicos refractarios y muy en particular en la resistencia al choque térmico.

Los composites de Zircón Mullita son objeto de estudios recientes [Hamidouche 2007]. En condiciones de procesamientos severas, como las elegidas transversalmente en el presente trabajo de tesis, la disociación térmica del Zircón causa materiales compuestos constituidos por tres fases cristalinas mayoritarias, es decir composites Mullita Zirconia Zircón.

Con el objetivo de controlar las cantidades de cada fase y de estudiar la capacidad del polvo de Mullita Zirconia electrofundida para obtener composites densos dentro del sistema Mullita Zirconia Zircón y observar su comportamiento, se prepararon distintas mezclas de Zircón con polvos de Mullita Zirconia por la misma vía de procesamiento, antes mencionada.

La sinterización directa de granos comerciales de las distintas fases y se compararon con el material obtenido a partir de Zircón puro.

Las piezas se consolidaron por el método de colado de suspensiones acuosas en moldes de yeso y se realizó una caracterización textural, microestructural, cristaloquímica, mecánica y de comportamiento frente a la fractura.

Luego se realizaron los ensayos para evaluar el comportamiento frente al choque térmico y la fatiga térmica de esta serie de materiales.

Por último, se calcularon los valores de los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico (capítulo 2), y se los compararon con los parámetros experimentales (capítulo 5).

En la figura 10.1 se muestran las composiciones iniciales de estos materiales y se ubican en el diagrama de equilibrio de fases (en moles), denominados MZZX, donde X es el % p/p de Zircón en la composición inicial:

## 10.2 Resultados y discusión

### 10.2.1 Caracterización de los materiales compuestos de Mullita Zirconia Zircón (MZZ)

Tabla 10.1: Propiedades de los materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón:

Nombre	Z0	MZZ85	MZZ75	MZZ65	MZZ55
<b>MZ inicial</b> (% p/p)	0	15	25	35	45
<b>Zircón inicial</b> (% p/p)	100	85	75	65	55
<b>Densidad en verde</b> (g/cm <sup>3</sup> )	2,8	2,8	2,7	2,6	2,6
<b>Densidad Teórica</b> (g/cm <sup>3</sup> )	4,6	4,4	4,4	4,3	4,3
<b>Densidad aparente</b> (g/cm <sup>3</sup> )	4,1	4,1	4,0	3,9	3,9
<b>Densidad relativa</b> (%)	89	93	92	91	92
<b>Porosidad abierta</b> (%)	≈1	≈2	≈3	≈4	≈5

Los resultados de las propiedades de los materiales sinterizados se muestran en la tabla 10.1. Todos los materiales tienen baja porosidad abierta que crece con la cantidad de MZ inicial como es de esperar, la densidad aparente decrece al aumentar la cantidad Mullita en la composición pues su densidad es menor.

La densidad teórica relativa del material de Zircón puro es menor a la alcanzada por los materiales compuestos Mullita Zirconia Zircón, que no cambia con la composición en las condiciones de trabajo elegidas. Algo de fase vítrea y porosidad cerradas son esperados debido a las densidades alcanzadas.

### 10.2.2 Dilatometría

En la figura 10.2, se muestra el ensayo dilatométrico para los dos extremos de la serie de materiales estudiados, uno es el material basado en Zircón puro (en rojo) y el segundo (en negro) para el material con 55 % p/p de Zircón en su composición (MZZ55).

Puesto que no posee importante cantidad de Zirconia en su composición, el material (Z0) no presenta el ciclo de histéresis típica de la transformación martensítica, aunque presenta un leve “hinchamiento” ya que el ensayo no es reversible. En cambio, la dilatometría del material compuesto del sistema Zircón-Mullita-Zirconia presenta una contracción, en el calentamiento, alrededor de los 1100°C, debida a la Zirconia presente. La expansión que debería haberse observado en el enfriamiento, (a los 800-900°C aproximadamente) no es clara.

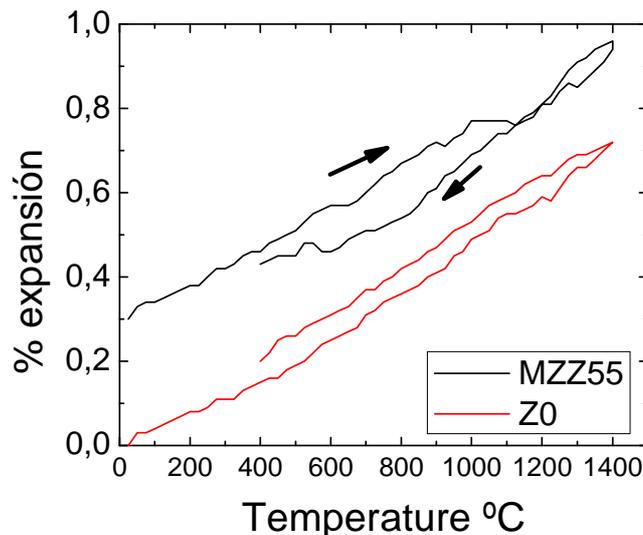


Figura 10.2: Ensayo dilatométrico de los materiales Z0 y MZZ55 (la ordenada para MZZ55 está desplazada para facilitar la comparación).

### 10.2.3 Fases cristalinas presentes en los materiales de estudio.

En la figura 10.3 se muestran los difractogramas de los composites estudiados, donde se observa que las fases mayoritarias son el Zircón, la Mullita y la  $m\text{-ZrO}_2$ . En la figura 10.4 (detalle de la anterior) se observa el aumento gradual de las fases que constituyen la segunda materia prima, es decir, la Mullita acompañados por las difracciones de la  $m\text{-ZrO}_2$ .

Por otro lado, en la figura 10.5, que detalla la zona del espectro de los picos principales de la Zirconia, se observan pequeñas difracciones de Zirconia tetragonal.

Las composiciones finales de las fases cristalinas fueron obtenidas por el método de Rietveld (capítulo 3). Los resultados se presentan en la tabla 10.2, mostrando que en todos los casos las

fases mayoritarias son Zircón, Mullita y m-ZrO<sub>2</sub>.

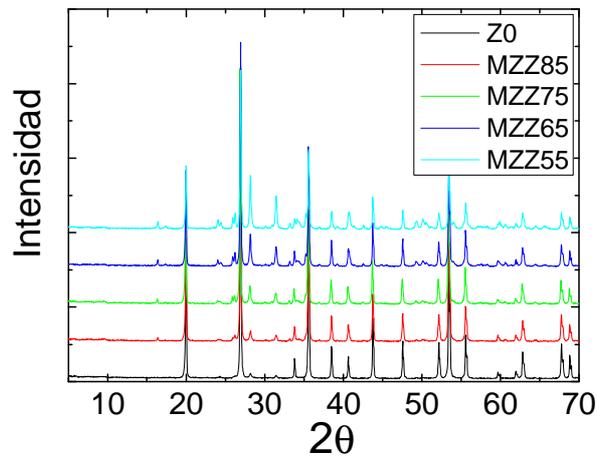


Figura 10.3: Difractograma de los materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón.

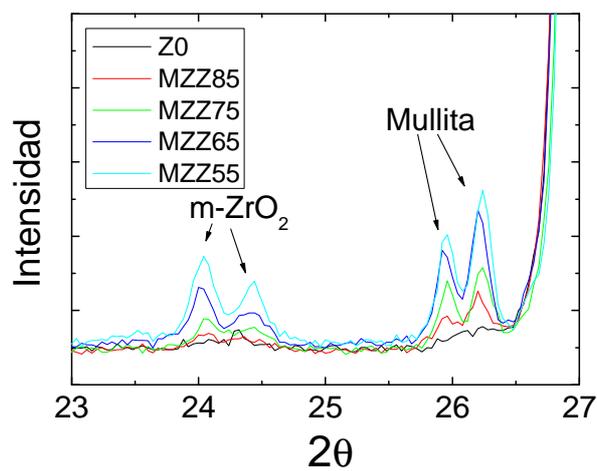


Figura 10.4: Difractograma de los materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón (Detalle I).

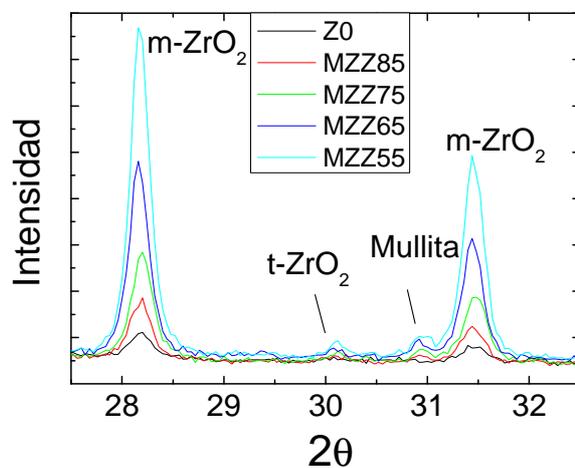


Figura 10.5: Difractograma de los materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón (Detalle II).

Tabla 10.2: Composiciones iniciales y finales de los materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón.

nombre	Inicial (% p/p)			final por Rietveld (% p/p)			
	Mullita	Zirconia (m)	Zircón	Mullita	Zirconia (m)	Zirconia (t)	Zircón
<b>Z0</b>	0	0	100	0	3,5	0	96,5
<b>MZZ85</b>	9	6	85	10	7	0	83
<b>MZZ75</b>	15	10	75	15	12	1	72
<b>MZZ65</b>	21	14	65	21	16	1	62
<b>MZZ55</b>	27	18	55	27	27	1	45

En los capítulos anteriores se demostró que cierta parte del Zircón se disociaba térmicamente durante el tratamiento térmico principal a 1600°C. En la Tabla 10.2, se observa que para los primeros materiales las fases cristalinas no cambian pero que en el material con 45% de MZ la cantidad final de Zircón es menor a la esperada, es decir, algo de éste se disoció y la cantidad de  $ZrO_2$  resultó ser superior a la incluida inicialmente a través de las materias primas. En la tabla 10.3, se observa que en proporciones menores de 35% de MZ adicionado no se advierte una disociación importante.

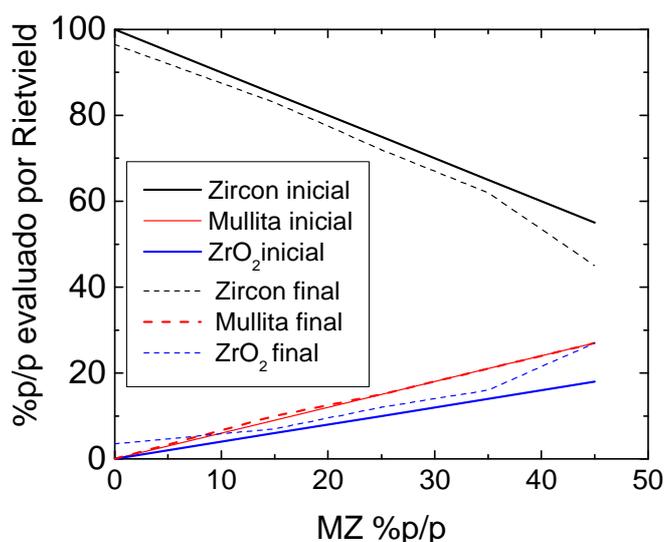


Figura 10.6: Composiciones inicial y final de los composites.

Tabla 10.3: Estimación de la Zirconia producto de la disociación del Zircón para los materiales estudiados.

nombre	$ZrO_2$ (final)- $ZrO_2$ (inicial)
<b>Z0</b>	3,5
<b>MZZ85</b>	1
<b>MZZ75</b>	2
<b>MZZ65</b>	2
<b>MZZ55</b>	9

En la figura 10.6, se observa la evolución en las proporciones de cada una de las fases

crystalinas en el material. Hasta un 35 % p/p de adición de MZ el comportamiento es lineal. Asimismo no existe un cambio importante en la composición de los composites luego de procesados, salvo en el material MZZ55 en el cual se evaluó un incremento en la cantidad de Zirconia.

Cabe destacar que la cantidad de Mullita inicial en este material es cercana al 30%, similar a los materiales basados en Zircón y Mullita del capítulo anterior, pero la cantidad de Zirconia es el doble.

### 10.2.4 Microestructura

En las figuras 10.7 a 10.11, se observan la microestructura de los materiales estudiados en este capítulo en orden creciente en cantidad de la segunda materia prima en la composición (MZZ85, MZZ75, MZZ65 y MZZ55). En todas se realizó un aumento de una zona de la microestructura para identificar cada una de las fases presentes.

Se aprecia que todos los materiales presentaron microestructuras densas con una relativamente pequeña porosidad cerrada (P) además no hay dirección ni orientación preferencial para los granos de las distintas fases, Zircón (Z), Mullita (M), Zirconia (B).

Las imágenes muestran un alto grado de sinterización para todos los materiales compuestos. Sin embargo, como se mencionó en el capítulo 7, el proceso de sinterización del material a base de Zircón puro Z0, ha demostrado estar en la etapa de formación de cuellos entre granos (figura 7.3). Algunos granos más claros se divisan en la microestructura de este material, los cuales corresponden a partículas de  $ZrO_2$  (EDAX). Esto fue corroborado por el ensayo de DRX.

Procesado en las mismas condiciones los materiales compuestos (MZZ85, MZZ75, MZZ65 y MZZ55) muestran un mayor grado de sinterización (ver tabla 10.1) aunque una menor porosidad (P) (los poros aparecen de color negro en las figuras y las fases fueron identificadas mediante EDAX).

Existen dos tipos de granos de Zirconia: unos son producto de la descomposición térmica del Zircón, estos aparecen asociados a las interfases Zircón-Mullita y los otros provienen de la materia prima y están inmersos en los granos de Mullita.

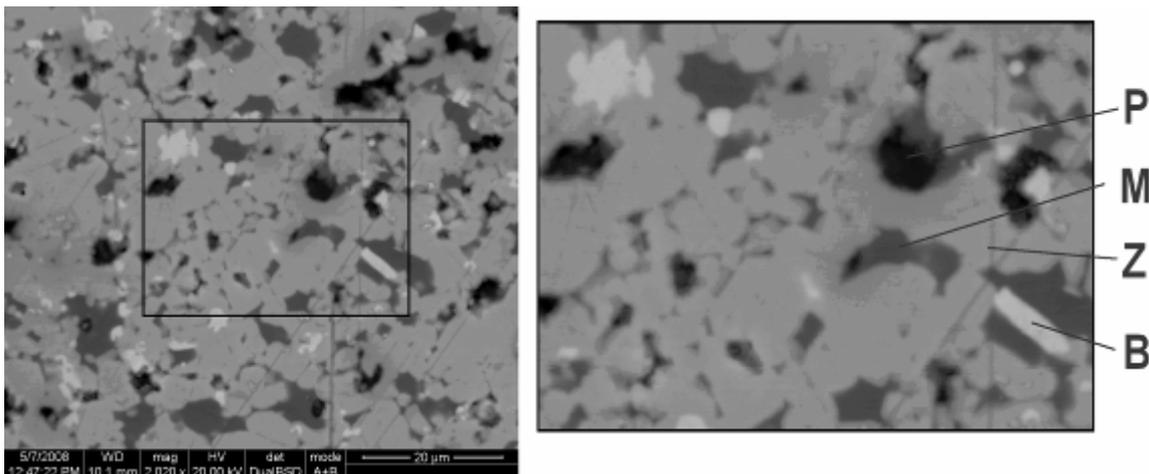


Figura 10.7: Micrografías (MEB) del material MZZ85 (x2000 y x4000).

Los materiales MZZ85 y MZZ75 (figuras 10.7 y 10.8) presentan una configuración formada por granos de Zircón actuando como matriz (la fase continua) y una fase dispersa de granos o grupos de granos de Mullita (10-15µm) y de Zirconia (2-5µm).

El diámetro medio inicial de las materias primas era 5 veces menor, mostrando que hubo un proceso de crecimiento de granos durante el sinterizado.

En cambio en los otros dos materiales de la serie MZZ65 y MZZ55 (figuras 10.9 y 10.10) la configuración no es tan clara, ya que a pesar de que el Zircón es la fase mayoritaria, no es estrictamente una fase continua y de igual manera la Mullita que es la segunda fase no es estrictamente una fase dispersa.

Nuevamente los diámetros medios iniciales de las materias primas eran 5 veces menor, mostrando que hubo un proceso de crecimiento de granos durante el sinterizado.

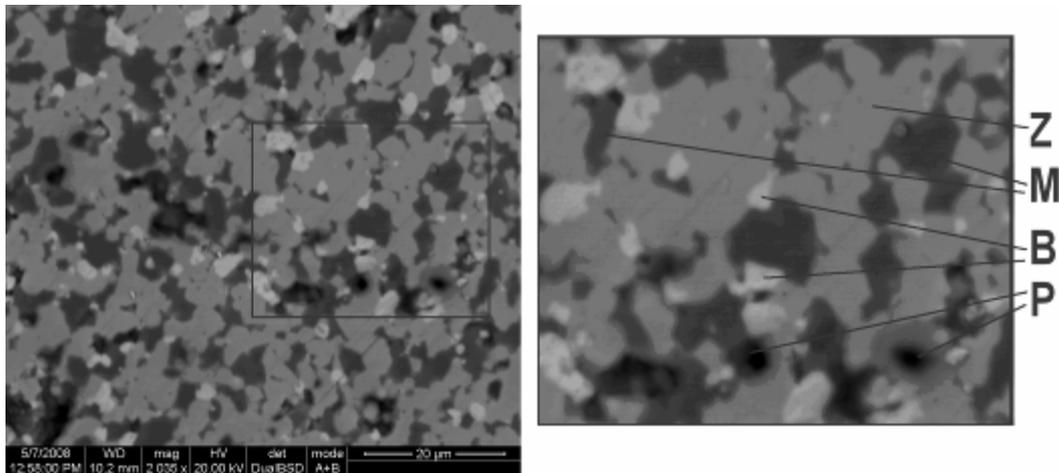


Figura 10.8: Micrografías (MEB) del material MZZ75 (x2000 y x4000).

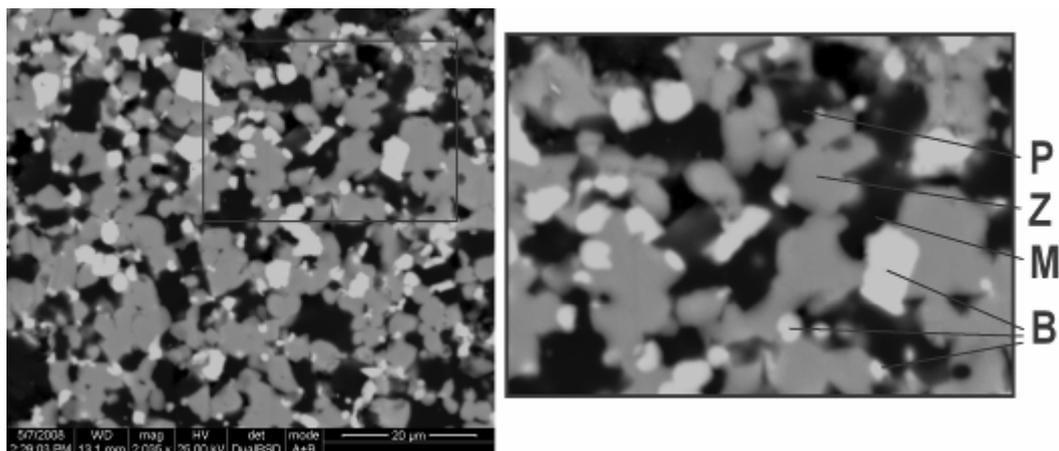


Figura 10.9: Micrografías (MEB) del material MZZ65 (x2000 y x4000).

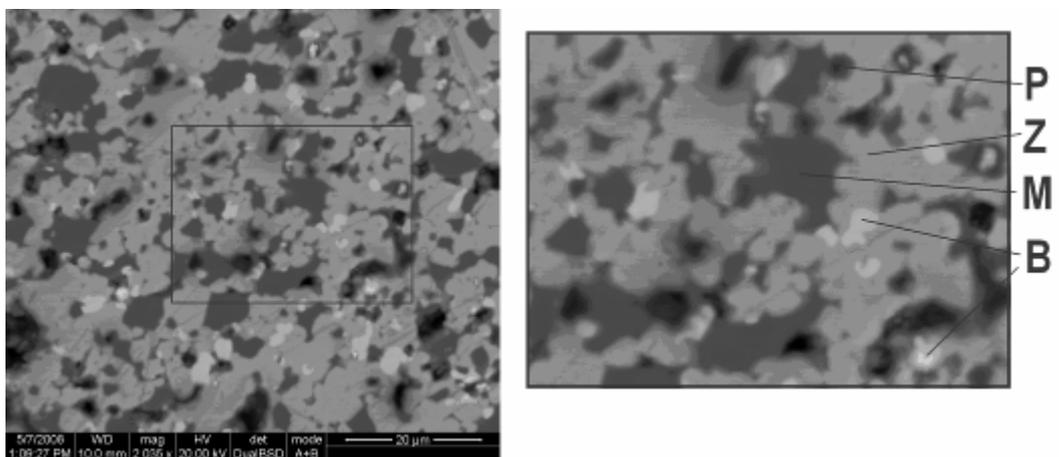


Figura 10.10: Micrografías (MEB) del material MZZ55 (x2000 y x4000).

### 10.2.5 Propiedades mecánicas.

Los valores de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales obtenidos (tabla 10.4) están en el rango esperado, salvo la resistencia mecánica a la flexión cuyo valor es menor al de materiales similares (capítulo 2.5). Tal vez esto se deba a la presencia de algunos poros, es decir, a que el grado de sinterización no es el máximo.

Se mantiene la tendencia observada del módulo de elasticidad con el agregado de nuevas fases y en cambio la resistencia mecánica, la tenacidad y la energía de iniciación de fractura aumentan gradualmente con el agregado de MZ en la composición inicial de los materiales.

Cabe destacar aquí nuevamente que el módulo de elasticidad dinámico evalúa a la integridad global del material, es decir, es sensible al desarrollo de grietas, incluidas las microgrietas provocadas por las nuevas fases. En cambio, el mecanismo de fractura durante el ensayo mecánico de flexión en tres puntos, es tal que, el que provoca la falla es el defecto más importante de la zona debajo de la cuña superior. Es decir, es sensible a las grietas de mayor tamaño de toda la población de grietas o defectos de un material.

Tabla 10.4: Propiedades mecánicas y de fractura de los materiales estudiados.

	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\sigma_f</math> (MPa)</b>	<b><math>K_{IC}</math> (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>\gamma_{NBT}</math> (J./m<sup>2</sup>)</b>
<b>Z0</b>	213	100	1,80	7,6
<b>MZZ85</b>	223	130	1,75	6,9
<b>MZZ75</b>	206	130	2,01	9,8
<b>MZZ65</b>	194	140	2,11	11,5
<b>MZZ55</b>	182	180	2,34	15,0

En la figura 10.11 se muestra la evolución de E y  $\sigma_f$  en función de la composición de los composites (% p/p de MZ) de la serie. Se produce un leve aumento de E con respecto al material de Zircón puro atribuido al descenso gradual de la porosidad antes mencionado. Posiblemente, en este material la mayor sinterización causa que el módulo de elasticidad aumente pero a partir de esta condición el efecto de la degradación de la microestructura por aparición o desarrollo de microgrietas (“microcracks”) produce la reducción gradual de E.

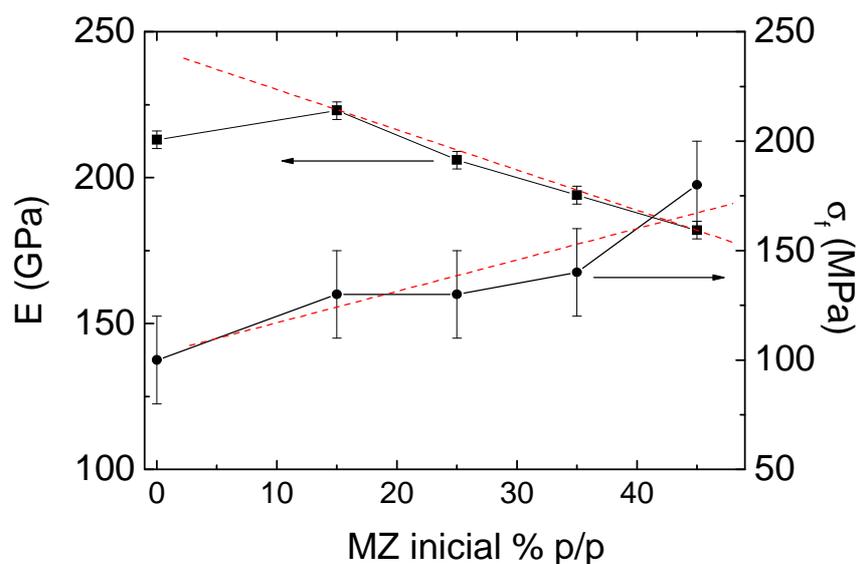


Figura 10.11: Propiedades mecánicas de los materiales en función de la composición.

Es por eso que se ajusto linealmente el valor del módulo de elasticidad dinámico de los materiales compuestos (MZZ55-85), encontrándose una muy buena bondad de ajuste, para la ecuación siguiente, donde MZ es el % de Mullita Zirconia en la formulación original. La resistencia mecánica, incluido el valor del material Z0, se ajusta a la ecuación 10.1. Mientras que el modulo de elasticidad se ajusta a la ecuación 10.2. Ambos comportamientos se muestran gráficamente en la figura 10.11.

$$\sigma_f = 99,0 + 1,54.MZ \quad (10.1)$$

$$E = 241,75 - 1,35.MZ \quad (10.2)$$

### 10.2.6 Propiedades de fractura, influencia de la composición inicial.

Los valores de  $K_{IC}$  (en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) y  $\gamma_{NBT}$  (en  $\text{joules}/\text{m}^2$ ) en función de la composición de los compositos se muestran en la figura 10.12. A partir de un primer análisis se puede concluir que tanto la tenacidad como la energía superficial de iniciación a la fractura de estos materiales se incrementan por la presencia de Mullita Zirconia.

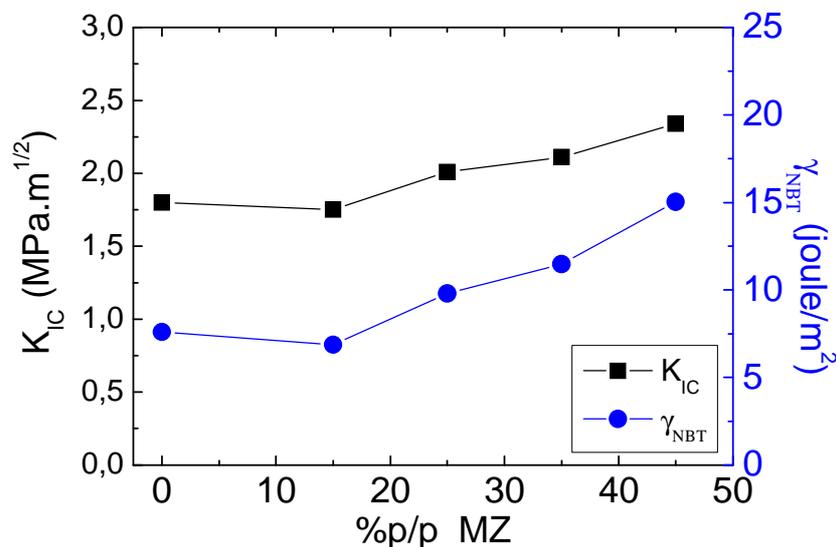


Figura 10.12: Tenacidad y energía de iniciación de fractura de los materiales de Mullita Zirconia Zircón.

Estos incrementos son proporcionales al porcentaje en peso de Mullita Zirconia en la composición inicial, siguiendo las siguientes aproximaciones lineales (ecuaciones 10.3 y 10.4) para materiales conteniendo esta segunda materia prima. En la figura 10.13 se ha representado en la relación 10.3.

$$K_{IC} = 1,49 + 0,0187.MZ \quad (10.3)$$

$$\gamma_{NBT} = 2,938 + 0,2619.MZ \quad (10.4)$$

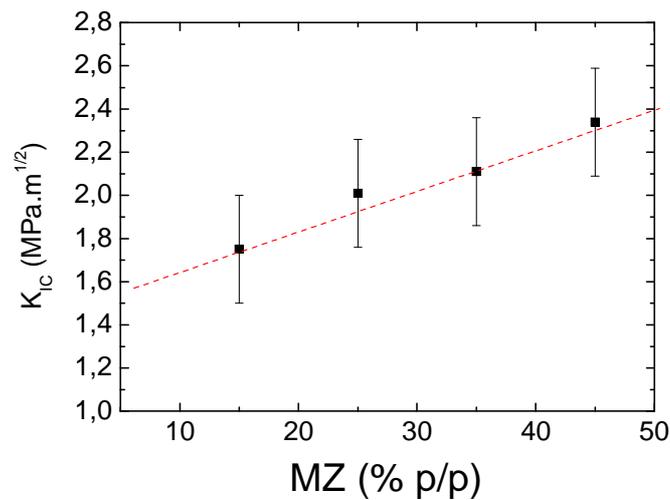


Figura 10.13: Tenacidad del material en función de la cantidad de MZ y ajuste lineal.

### 10.2.7 Aumento de la tenacidad de los materiales (“toughening”).

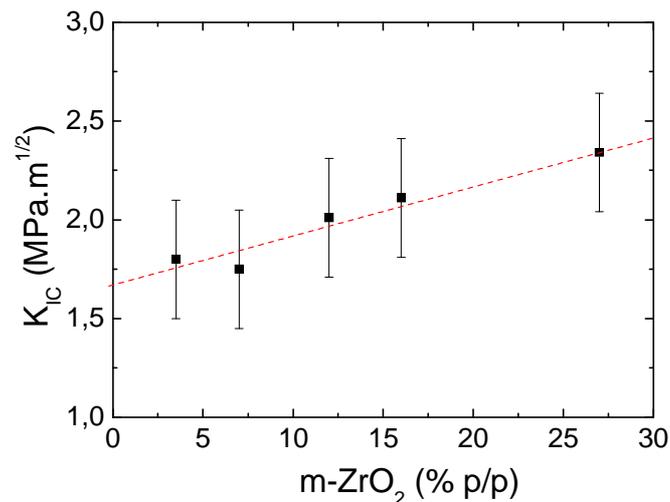


Figura 10.14: Tenacidad ( $K_{IC}$ ) del material en función de la cantidad de Zirconia y ajuste lineal.

Como se indicó anteriormente, incorporando partículas de Zirconia a una matriz cerámica se logra un aumento importante de la tenacidad. Son varios los mecanismos que intervienen: transformación martensítica, microgrietas (“microcracks”), puenteo y deflexión de grietas, por nombrar los más relevantes.

Los mecanismos operativos en cada material dependen de diversas variables: rigidez de la matriz, tamaño de la partícula de Zirconia, composición química, temperatura, resistencia mecánica, etc.

A continuación (en las figuras 10.14 y 10.15) se grafica la tenacidad en función de la cantidad de zirconia total (evaluada por el método de Rietveld). Queda claro que estas propiedades dependen linealmente de las proporciones de las fases cristalinas presentes, en particular con la Zirconia, siguiendo las expresiones que se describen a continuación en las ecuaciones 10.5 y 10.6 evidenciando el refuerzo (aumento de la tenacidad) de estos composites a causa de la

zirconia. Como el contenido de t-ZrO<sub>2</sub> no es importante (menor al 1%) se concluye que el mecanismo de refuerzo esta asociado al desarrollo de microgrietas.

$$K_{IC} = 1,67 + 0,025.Z \quad (10.5)$$

$$\gamma_{NBT} = 5,56 + 0,35.Z \quad (10.6)$$

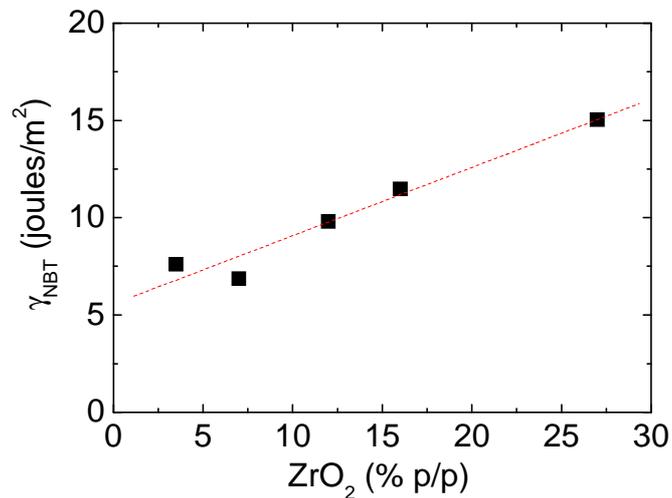


Figura 10.15: Energía de iniciación de la fractura del material en función de la cantidad de Zirconia y ajuste lineal.

### 10.3 Comportamiento frente al choque térmico de materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón con matriz de Zircón.

#### 10.3.1 Resistencia al choque térmico (RCT)

En la figura 10.16 se observa el valor de la caída del módulo de elasticidad ( $E/E_0$ ) para probetas con choques térmicos de severidad ascendente (mayor  $\Delta T$ ). El primer análisis de esta figura nos dice que el comportamiento de todos los materiales compuestos estudiados en este capítulo frente a la severidad del choque térmico es similar y superior a la performance del material basado en Zircón puro obtenido en las mismas condiciones. Esta es una conclusión interesante pues los materiales son bastante diferentes. Abonando la idea previa de que los granos de Mullita Zirconia mejoraban las propiedades termo-mecánicas de diversos materiales si se los incluía en la composición como aditivos, el presente resultado demuestra que cuando se excede este rango de composición estas fases se convierten en fases principales y no sólo de aditivos.

Sería de interés cuantificar las diferencias en el comportamiento frente al choque térmico de estos materiales. Se observa una caída en  $E/E_0$  para tratamientos de  $\Delta T \geq 400^\circ\text{C}$  es decir que el valor experimental de la diferencia de temperatura  $\Delta T_C$  crítica estará en el intervalo entre  $200^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ .

El segundo parámetro experimental estudiado es el  $E/E_0$  a  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ , cuyos valores se muestran en la tabla 10.5.

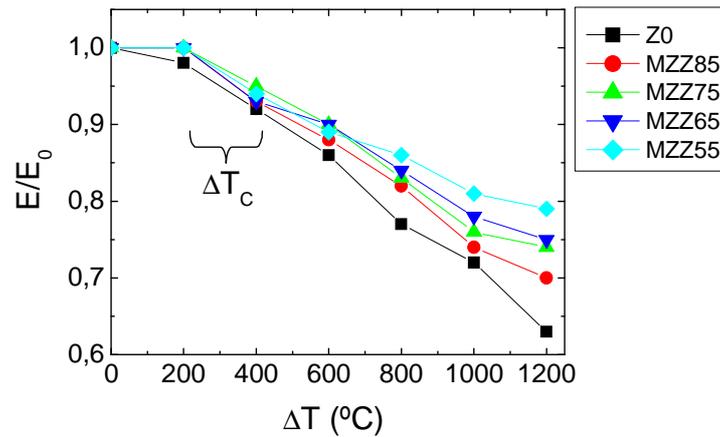


Figura 10.16: Resistencia al choque térmico de los materiales estudiados.

Tabla 10.5: Parámetros experimentales tradicionales de resistencia al choque térmico de los materiales de Z+MZ.

Material	MZ (% p/p)	E/E <sub>0</sub> (ΔT=1000°C)	ΔT <sub>c</sub> (°C) (experimental)
<b>Z0</b>	0	0,72	200-400
<b>MZZ85</b>	15	0,74	200-400
<b>MZZ75</b>	25	0,76	200-400
<b>MZZ65</b>	35	0,78	200-400
<b>MZZ55</b>	45	0,81	200-400

Es interesante destacar como el crecimiento de  $E/E_0$  es gradual con el agregado de la segunda materia prima a la composición inicial de los materiales, como se muestra en la figura 10.17. El parámetro ( $\Delta T_c$ ) no es útil al momento de diferenciar el comportamiento de esta serie de materiales.

Tabla 10.6: valores de los parámetros  $a$  de RCT de los compositos.

material	$a(x10^{-4})$
<b>Z0</b>	2,48
<b>MZZ85</b>	2,14
<b>MZZ75</b>	1,91
<b>MZZ65</b>	1,84
<b>MZZ55</b>	1,63

Además, se realizó el cálculo (metodo de cuadrados minimos) del parámetro experimental de resistencia al choque térmico,  $a$  descrito detalladamente en el capítulo 5 (ecuación 5.2) cuyo resultado se muestra en la tabla 10.6.

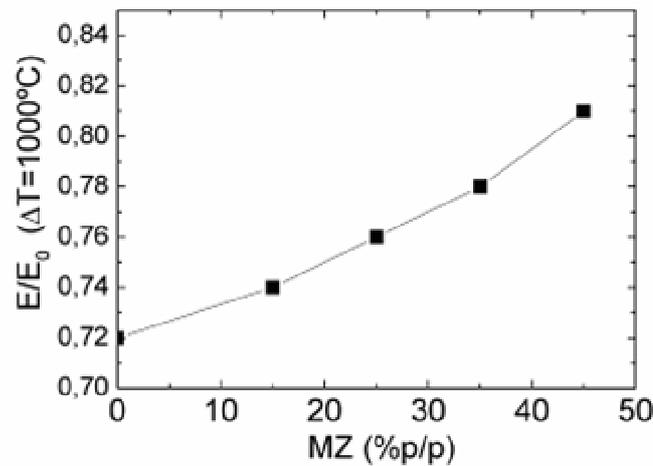


Figura 10.17: Parámetro experimental de resistencia al choque térmico ( $E/E_0$  a  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ) en función de la cantidad de MZ.

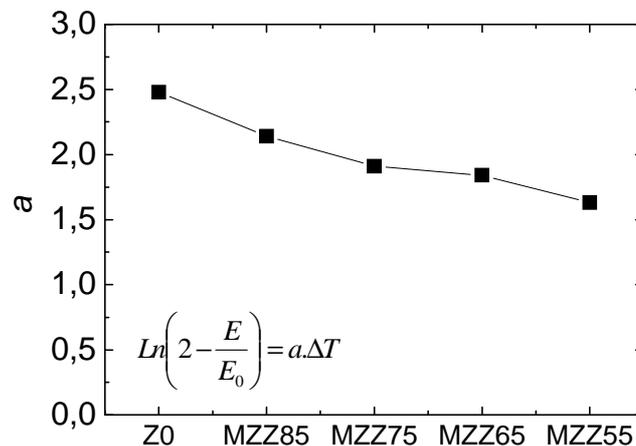


Figura 10.18: Parámetros experimentales ( $a$ ) de resistencia al choque térmico en función de la cantidad de Mullita Zirconia en la composición inicial

### 10.3.2 Resistencia a la fatiga térmica (RFT):

La caracterización experimental de este comportamiento se realizó de la manera descrita en el capítulo 5. Las figuras 10.19 y 10.20 muestran la variación de la relación  $E/E_0$  en función del número ( $N$ ) de choques térmicos de  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  y  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  para las distintas composiciones. En ambas se observa una reducción significativa de  $E/E_0$  después de los dos o tres ciclos, indicando que la microestructura se degrada de manera importante. Con el aumento del número de ciclos el módulo de elasticidad permanece casi constante evidenciando que no hubo mayores propagaciones de las fisuras ya existentes ni formaciones de fisuras nuevas, concordante con los resultados de estudios anteriores.

En el caso de  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  (figura 10.19) todos los materiales compuestos retuvieron alrededor de un 80% del módulo de elasticidad, mostrando su excelente resistencia a la fatiga térmica, y superior al del material de Zircón puro y los estudiados en el capítulo anterior.

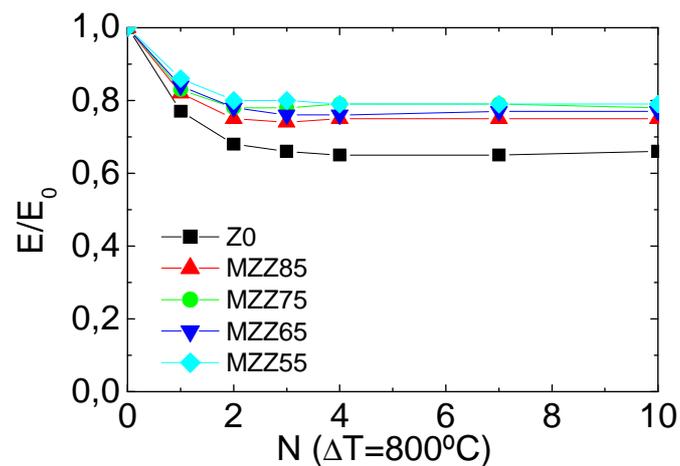


Figura 10.19: RFT de los materiales con un  $\Delta T= 800^{\circ}\text{C}$

Por otro parte, cuando los ensayos de sucesivos choque térmico se realizaron a  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$  el material de Zircón puro (Z0) presentó la peor RFT. Los materiales con menos de un 25 % p/p de MZ en la composición, tuvieron un comportamiento similar. Este comportamiento fue mejorado con incorporaciones mayores de 35 % p/p, reteniendo alrededor del 30% del módulo de elasticidad dinámico del material original, demostrando que estos materiales tienen una buena resistencia a la fatiga térmica, en especial los materiales compuestos de cantidades similares de las tres fases principales es decir los materiales de Mullita Zirconia Zircón.

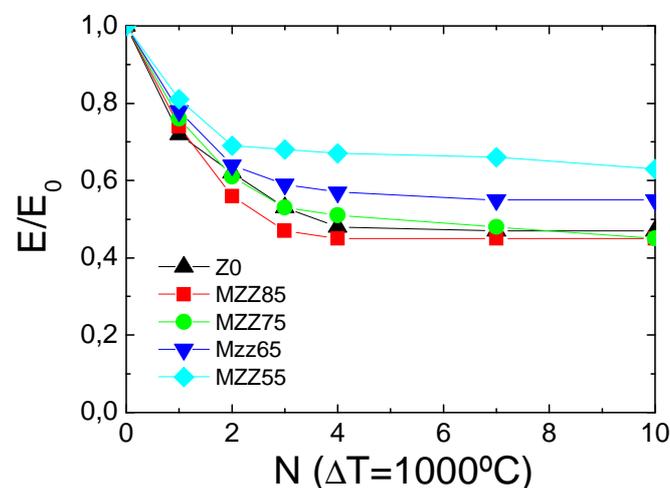


Figura 10.20: RFT de los materiales con un  $\Delta T= 1000^{\circ}\text{C}$

La caracterización de este comportamiento se realizó calculando el valor de los parámetros experimentales de la resistencia a la fatiga térmica ( $b$  y  $B$ ) para los ensayos realizados con las diferencias de temperatura elegidas ( $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  y  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ ). Los resultados se muestran en la tabla 10.7. Cabe destacar que el parámetro  $B$  es el valor final de la relación  $E/E_0$  es decir  $E_f/E_0$ . Ajustando dicha expresión para los puntos experimentales de todos los materiales estudiados se encontraron los siguientes parámetros  $B$  y  $b$  para el comportamiento frente a sucesivos ciclos térmicos. La correlación de dicho ajuste con las composiciones de los materiales se grafica en las figuras 10.21 y 10.22. Se podría decir que  $E_f/E_0$  (el valor

asintótico) está asociado a la resistencia a la propagación de las grietas y  $b$  (coeficiente exponencial) está asociado a la resistencia a la creación inicial de las fisuras.

Tabla 10.7: Parámetros experimentales de la resistencia a la fatiga térmica de los composites Zircón-Mullita Zirconia a  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  y  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$

	$\Delta T=800$	$\Delta T=1000$	$\Delta T=800$	$\Delta T=1000$
	$B=E_f/E_0$	$B=E_f/E_0$	$B$	$b$
<b>Z0</b>	0,650	0,459	1,13	0,68
<b>MZZ85</b>	0,745	0,423	1,34	0,69
<b>MZZ75</b>	0,783	0,459	1,63	0,62
<b>MZZ65</b>	0,763	0,542	1,20	0,72
<b>MZZ55</b>	0,789	0,647	1,16	0,85

Se observa un crecimiento gradual del valor de saturación a ambas temperaturas, pero la influencia de la adición de MZ en  $B$  se nota a menores concentraciones en el ensayo realizado con menor severidad ( $\Delta T$ ) y lejos de la transformación martensítica de la Zirconia ( $\Delta T=800^\circ\text{C}$ ) aunque la mejora gradual del comportamiento se ve reflejada en el ensayo realizado a  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  (mayor severidad).

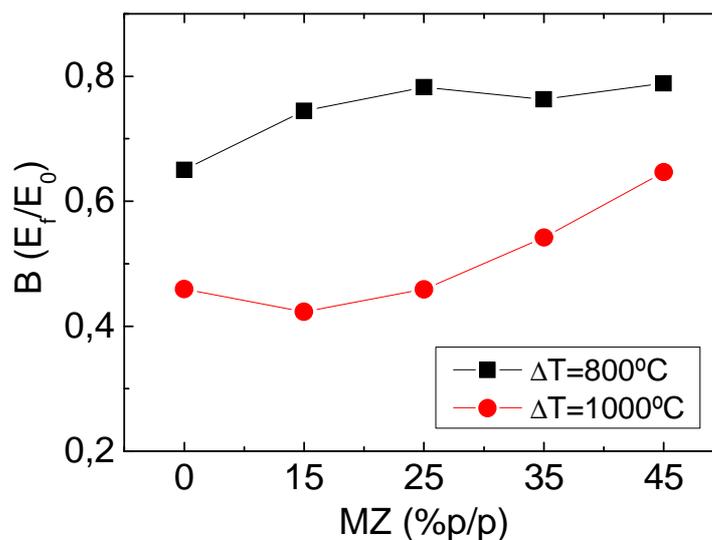


Figura 10.21: Parámetros experimentales de la resistencia a la fatiga térmica de los composites Zircón-Mullita Zirconia a  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  y  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  ( $B=E_f/E_0$ , valor de saturación de la relación  $E/E_0$ )

El valor del parámetro  $b$ , asociado a la resistencia a la iniciación de las fisuras, es similar en todos los materiales, por lo que se puede llegar a concluir que el mecanismo de pérdida de la integridad de la microestructura en todos los materiales es el mismo.

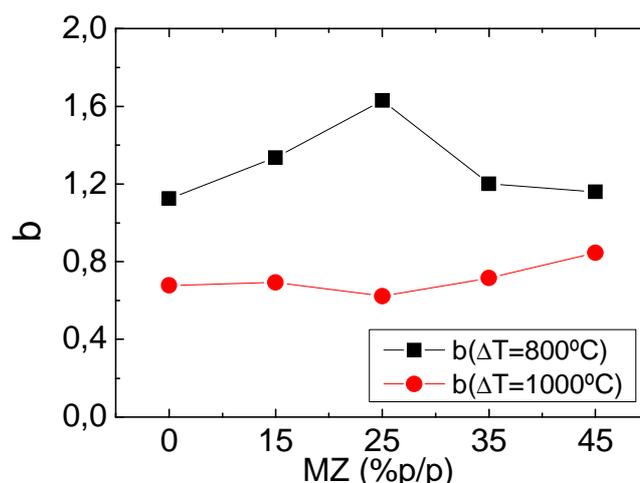


Figura 10.22: Parámetros experimentales de la resistencia a la fatiga térmica de los composites Mullita Zirconia Zircón a  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  y  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$  (parámetro exponencial).

### 10.3.3 Parámetros teóricos

A partir de lo observado en las expresiones en las ecuaciones de los parámetros teóricos descritos en el capítulo 2, los resultados son contradictorios y sus valores se expresan en la tabla 10.8. Cada uno de los tres modelos estudiados dió el siguiente resultado:

**ATE:** predice satisfactoriamente que la RCT de los cerámicos a base de Zircón puro es peor que la de los cerámicos compuestos de Zircón-Mullita Zirconia preparados con MZ como materia prima, y que este mejoramiento será gradual con la composición

**ABE:** predice erróneamente que la RCT de los cerámicos empeorará gradualmente con la incorporación de la Mullita Zirconia.

**TUH:** predice satisfactoriamente que la RCT de los compuestos de Zircón-Mullita Zirconia preparados con MZ como materia prima se incrementa y que este ascenso será gradual con la composición. Cuanto mayor sea la incorporación de la segunda materia prima, mejor sería la RCT.

Tabla 10.8: Valores de los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico de los composites estudiados de Zircón-Mullita Zirconia.

	$R=(\Delta T_c)$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$R'''$ ( $\text{MPa}^{-1}$ )	$R_{ST}$ ( $\text{m}^{1/2}\cdot^{\circ}\text{C}$ )	$a_t$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Z0</b>	54,4	30,4	1,19	103,1
<b>MZZ85</b>	68,0	18,9	1,11	57,7
<b>MZZ75</b>	73,6	17,4	1,38	76,1
<b>MZZ65</b>	84,2	14,1	1,54	72,3
<b>MZZ55</b>	115,4	8,0	1,82	53,8

Comparando estos parámetros y analizando los gráficos de RCT y RFT experimentales (Figuras 10.16, 10.19 y 10.20) y de los parámetros de ajuste de dichos comportamientos en las figuras 10.18, 10.21 y 10.22, resulta que la teoría basada en la fractura termo-elástica y el parámetro derivado de la teoría unificada de Hasselman son los que mejor representan el comportamiento experimental.

Gráficamente, este hecho se evidencia en las figuras 10.23 y 10.24 en las que se grafican los

parámetros experimentales de RCT y RFT ( $E_1/E_0$   $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ,  $E_f/E_0$   $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  y  $E_f/E_0$   $\Delta T=800^\circ\text{C}$ ) en función del valor del parámetro teórico correspondiente ( $R$  y  $R_{ST}$ ) de cada uno de los materiales estudiados.

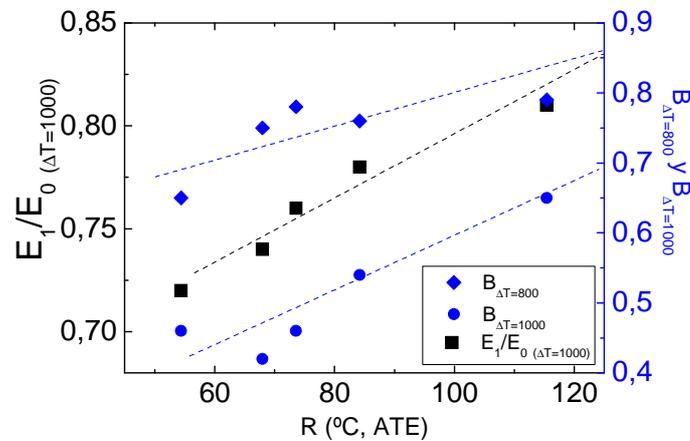


Figura 10.23: Comparación del parámetro teórico  $R$  (ATE) con los parámetros experimentales de RCT y RFT ( $E_1/E_0$   $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ,  $E_f/E_0$   $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  y  $E_f/E_0$   $\Delta T=800^\circ\text{C}$ ).

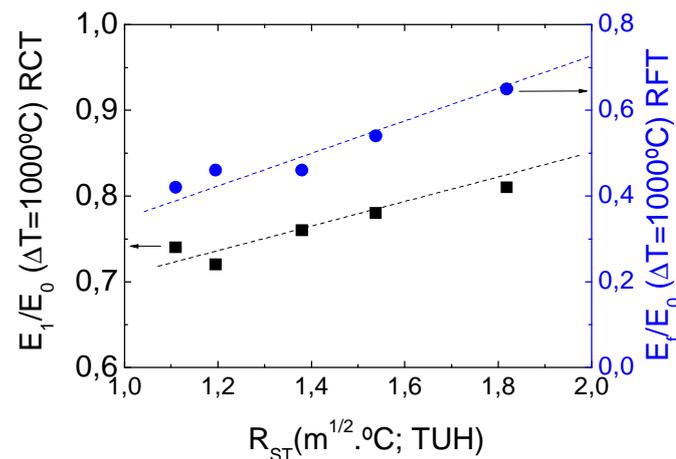


Figura 10.24: Comparación del parámetro teórico  $R_{ST}$  (TUH) con los parámetros experimentales de RCT y RFT ( $E_1/E_0$   $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ,  $E_f/E_0$   $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  y  $E_f/E_0$   $\Delta T=800^\circ\text{C}$ ).

La buena correlación con el parámetro  $R_{ST}$  evidencia la importancia de la microestructura de estos materiales con el comportamiento frente al choque térmico, ya que este parámetro tiene en cuenta tenacidad, y esta a su vez esta relacionada con la microestructura de la misma que es la que gobierna la propagación de la grietas.

#### 10.4 Conclusiones parciales.

- Con las condiciones de procesamiento elegidas se obtuvieron composites densos de Zircón Mullita Zirconia de un amplio rango de composiciones y de distintas configuraciones microestructurales.
- El agregado de una segunda fase (MZ en este caso) al zircón favoreció de manera parcial la disociación térmica del Zircón en Zirconia (m+t) y sílice. En bajas proporciones (15%-

35%) el grado de disociación fue entre 2 y 3% p/p pero para el composito MZZ55 la disociación fue del 10% (casi el 20 % del zircón presente se disocio luego del procesamiento).

- Cierta parte de la Zirconia es retenida en su forma tetragonal por la matriz cerámica es decir la transformación martensítica a monoclinica es parcial.
- Las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales compuestos de Zircón-Mullita Zirconia fueron evaluadas y comparadas con los valores de un material basado en Zircón puro procesado en las mismas condiciones.
- La resistencia mecánica aumenta con la cantidad de MZ en la composición del composito. Por otro lado, el módulo de elasticidad desciende, demostrando la diferencia en que estas dos propiedades macroscópicas "*censan*" la microestructura de un material. Ambas tendencias son graduales y fueron ajustadas linealmente.
- $K_{IC}$  y  $\gamma_{NBT}$  dependen linealmente con la cantidad de MZ en el material compuesto de Zircón-Mullita Zirconia y también son proporcionales a la cantidad de Zirconia.
- La correlación entre las propiedades de fractura estudiadas ( $K_{IC}$  y  $\gamma_{NBT}$ ) con el contenido final de zirconia no ha permitido evidenciar el refuerzo causado por la presencia de partículas de zirconia en la matriz cerámica en particular mediante los mecanismos asociados a las microgrietas.
- Se evaluó experimentalmente la RCT y la RFT de cerámicos densos compuestos de Zircón Mullita Zirconia y se los comparó con un material procesado a base de Zircón puro. Todos los materiales estudiados mostraron una muy buena resistencia frente al choque térmico y un comportamiento de cerámicos refractarios frágiles.
- Todos los materiales estudiados presentaron una  $\Delta T_c$  entre 200° y 400°C.
- Se modelaron tanto la RCT como la RFT con funciones empíricas con muy buenos ajustes entre experiencia y teoría.
- Todos los materiales compuestos estudiados en el presente capítulo presentaron una mejor RCT y una mayor RFT comparados con el material de Zircón puro (Z0) y esa mejoría fue gradual con la cantidad de MZ en la composición.
- Se correlacionó el comportamiento experimental con el predicho a partir de diversos modelos de resistencia al choque térmico de materiales cerámicos frágiles.
- El comportamiento experimental reprodujo fielmente el comportamiento predicho por el modelo basado en un modelo termoelástico.

## Capítulo 11

### Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de composites de Mullita Zirconia procesados a partir de granos de Mullita Zirconia electrofundida.

#### 11.1 Introducción

Como ya se mencionó, ambos materiales en forma individual son adecuados para aplicaciones como materiales refractarios estructurales, debido a sus propiedades físicas y químicas, disponibilidad y costo. Esto nos hace pensar que un material compuesto formado con éstas como fases principales tendrá un buen desempeño como refractario y es por esto que ha sido objeto de numerosos estudios y aplicaciones por más de tres décadas (capítulo 2).

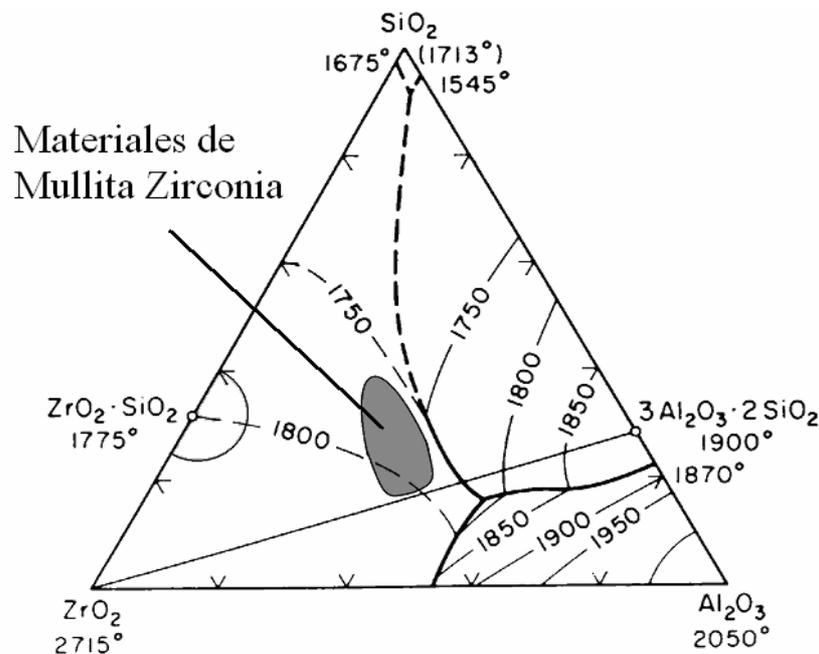


Figura 11.1: Ubicación de los materiales de Mullita Zirconia en el diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

En el presente capítulo se estudiarán materiales de Mullita Zirconia procesados por sinterización directa de los granos de MZ con tres distintos aditivos. En consecuencia además

de caracterizar los materiales de MZ obtenidos, se estudiará la influencia en las propiedades y comportamientos de los aditivos de sinterización. La ruta de procesamiento es transversal a todo el trabajo de tesis, consistió en la consolidación por colado de suspensiones acuosas concentradas en moldes de yeso y fue descrita en el capítulo 4.

El objetivo principal de este capítulo es el de caracterizar a los materiales obtenidos a partir de una materia prima que es común a todo el estudio. En el capítulo anterior los granos de MZ se han utilizado como aditivo en cambio aquí estos constituyen el principal material de partida. La amplia caracterización comprende análisis texturales, microestructurales, las fases cristalinas resultantes, las propiedades mecánicas y las propiedades de fractura. Por último se caracterizará de forma completa al comportamiento frente al choque térmico.

Las composiciones iniciales de estos materiales se ubican en el diagrama de fase de la figura 11.1, en zonas comprendidas en la de los materiales de Mullita Zirconia marcados en gris oscuro.

### **11.1.1 Preparación de los composites de Mullita Zirconia por sinterización directa de granos de Mullita Zirconia electro fundida**

Como ya se mencionó, se utilizaron materiales comercialmente disponibles de Mullita Zirconia (MZ), previamente molido hasta fracción  $< 5 \mu\text{m}$ ,  $\alpha$ -alúmina ( $d_{50}=0,45\mu\text{m}$ ) en polvo y Zircón ( $d_{50}= 2\mu\text{m}$ ). Las mezclas se prepararon con proporciones de MZ y aditivos de sinterización en la relación de 85% y 15% en peso, respectivamente. Se realizaron tres composiciones utilizando:  $\alpha$ -alúmina (MZA), Zircón (MZz) y una mezcla de  $\alpha$ -alúmina y Zircón en relaciones estequiométricas (45,4% y 54,5% en peso) que al reaccionar a alta temperatura producen Mullita y Zirconia (MZAz).

Las suspensiones acuosas de la mezcla MZ y los aditivos se prepararon con 0,3% p/p de dispersante (solución comercial de poliacrilato de amonio) a pH 9 para 80 % p/p de sólidos. La desagregación de la suspensión se realizó por aplicación de ultrasonido y las piezas de forma prismática fueron consolidadas por colado en moldes de yeso. Los compactos se secaron a  $100^\circ\text{C}$  y se determinó la densidad en verde por inmersión en mercurio, finalmente, las muestras se sinterizaron a  $1600^\circ\text{C}$ -2h.

Al igual que los demás materiales elaborados en el presente estudio se fabricaron barras prismáticas de  $7,5 \text{ mm} \times 7,5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  a partir de materiales consolidados por el método de colado en moldes de yeso (capítulo 4).

## **11.2 Resultados y discusión**

### **11.2.1 Propiedades texturales y dilatometría**

Las principales propiedades de los materiales sinterizados a base de Mullita Zirconia (MZ) con 15 % p/p de aditivo se muestran en la tabla 11.1 junto al valor del coeficiente de dilatación de los mismos hasta los  $1000^\circ\text{C}$  ( $\alpha$ ). Las piezas con distintos ayudantes de sinterización presentan densidades en verde y sinterizadas similares con una porosidad abierta baja (inferior al 4%) y bajas absorciones de agua. En la figura 11.2 se presentan las curvas dilatómetricas de los materiales compuestos de Mullita Zirconia estudiados. Los materiales presentan un comportamiento del tipo histéresis (en el ensayo dilatómetrico reversible) debido al cambio de volumen asociado a la transformación martensítica de la  $\text{ZrO}_2$ . Esta transformación comienza alrededor de los  $1100^\circ\text{C}$  en el calentamiento, indicando un importante contenido de m- $\text{ZrO}_2$  presente en condiciones de transformarse. Esta transformación se observa en los materiales tanto en el ensayo dilatómetrico como durante los tratamientos térmicos posteriores que alcancen estas temperaturas.

Tabla 11.1: Propiedades texturales de los materiales de Mullita Zirconia estudiados.

Material	Densidad verde (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad abierta (%)	$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	Densidad Teórica (g/cm <sup>3</sup> )
MZA	2,6	3,5	4,2	5,3	3,74
MZZ	2,4	3,45	3,7	5,3	3,82
MZAZ	2,4	3,6	2,9	5,3	3,77

El coeficiente de dilatación térmica por debajo de los 1000°C es  $\approx 5,3 \cdot 10^{-6}$ , muy similar al de Mullita ( $5,3 \cdot 10^{-6}$ ). Las curvas dilatométricas de los materiales de Mullita Zirconia se muestran en la figura 11.2, siendo éstas no lineales en este rango de temperaturas.

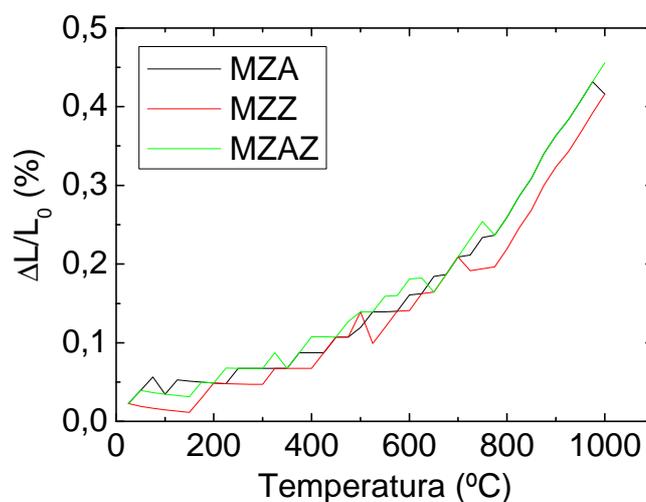


Figura 11.2: Dilatometrías (hasta los 1000°C) de los materiales de Mullita Zirconia.

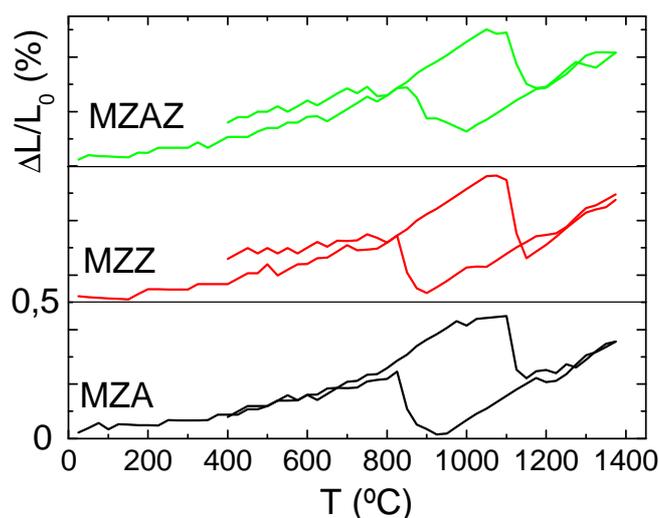


Figura 11.3: Dilatometría reversible de los materiales de Mullita Zirconia estudiados (hasta los 1400°C)

En la curva dilatométrica reversible de los materiales (figura 11.3) se observa el típico ciclo de histéresis debido a un cambio de volumen asociado a la transformación martensítica de la

Zirconia de monoclinica a tetragonal, que ocurre alrededor de los 1100°C en el calentamiento y alrededor de los 900°C en el enfriamiento.

A 1600°C la fase estable de la Zirconia es la tetragonal, pero en la etapa de enfriamiento una transformación a la fase monoclinica sucedió en los granos que tienen un tamaño superior al tamaño crítico. De la misma manera, durante el ensayo de resistencia al choque térmico una transformación total es esperada para  $\Delta T$  de 1200°C y sin transformación para los ensayos realizados con  $\Delta T$  por debajo de 1000°C.

### 11.2.2 Fases cristalinas presentes:

Los difractogramas de las Figuras 11.4-11.6 confirman que las muestras se componen principalmente de Mullita y m-ZrO<sub>2</sub>. Se observó la aparición de una pequeña cantidad de t-ZrO<sub>2</sub> luego de la sinterización del material MZ. La mezcla MZA contiene escasa cantidad de alúmina que no ha reaccionado; y un incremento relativo de la intensidad de los picos de Mullita que se atribuye a la formación de Mullita por reacción entre parte de la alúmina agregada y sílice presente en fases no cristalinas o no detectadas. En cambio, en el diagrama de MZZ no se detectó la presencia de Zircón residual debido a que el Zircón agregado sufrió probablemente una descomposición térmica. La disociación del Zircón usualmente ocurre a temperaturas cercanas a 1600 °C pero se ha demostrado que en presencia de impurezas u otras fases se descompone a partir de los 1450 °C o menos.

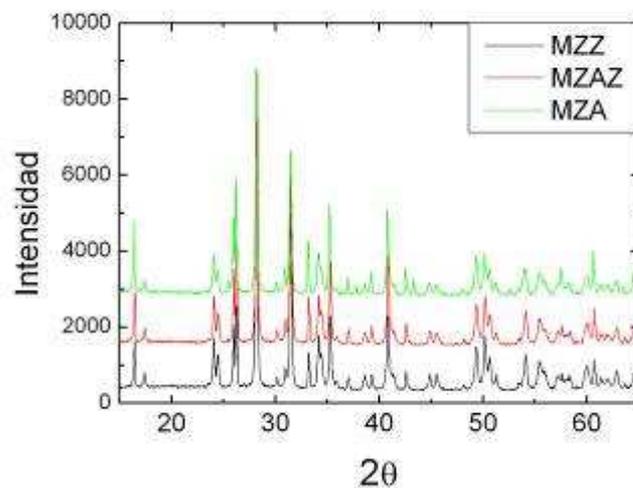


Figura 11.4: Difractograma (DRX) de los materiales de MZ estudiados.

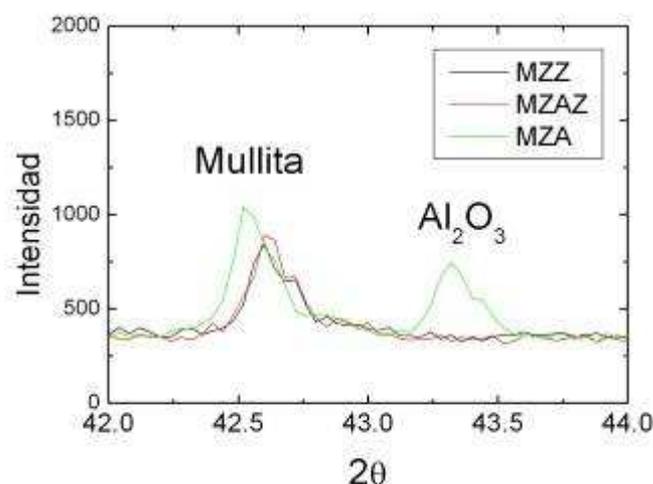


Figura 11.5: Difractograma (DRX) de los materiales de MZ estudiados (Detalle).

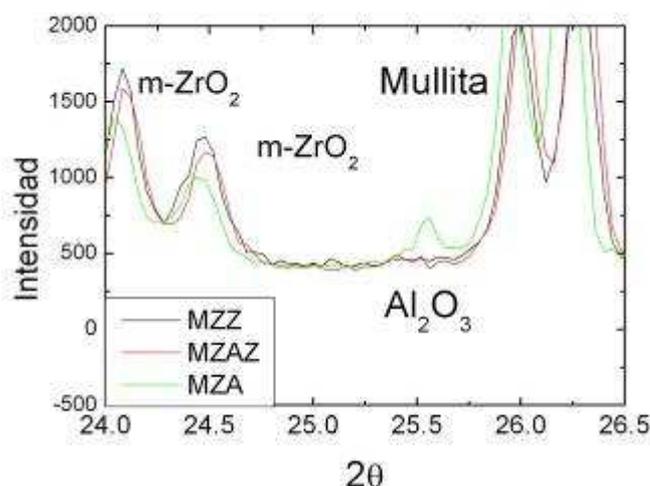


Figura 11.6: Difractograma (DRX) de los materiales de MZ estudiados (Detalle).

Las composiciones de los materiales se muestran en la tabla 11.2. Estas se calcularon a partir de las composiciones de las materias primas utilizadas. En la misma tabla se muestran composiciones en volumen de las fases esperadas. En los tres casos la fase continua será la Mullita y los granos de Zirconia serán la fase dispersa, cosa que se corrobora en el análisis microestructural que se muestra posteriormente.

Tabla 11.2: Composición en óxidos y fracciones volumétricas, de los materiales de Mullita Zirconia.

	Composición (% p/p)			Composiciones volumétricas (%)				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Mullita	Zirconia	Alúmina	Zircón	Sílice
<b>MZA</b>	52,4	15,3	33,2	62,8	22,5	≤14,7	-	-
<b>MZAZ</b>	44,2	18,0	38,6	74	26	-	-	-
<b>MZZ</b>	37,4	20,2	43,2	63,3	29,3	-	-	≤7,4

### 11.2.3 Microestructura

Las micrográficas MEB, fueron realizadas en las condiciones descritas en el capítulo 3, con 2000 aumentos sobre probetas cortadas transversalmente, pulidas con carburo de silicio y pasta de diamante de hasta 0,25 μm.

En las figuras 11.7 a 11.9, se observa la microestructura de los materiales de Mullita Zirconia con diferentes ayudantes de sinterización. En todas, se realizó un aumento de una zona de la microestructura para identificar cada una de las fases presentes.

Todos los materiales presentaron microestructuras densas con pequeña porosidad cerrada (P) y no hay dirección orientación preferencial para los granos de las distintas fases: Mullita (M), Zirconia (B), Alúmina (A).

En los tres casos la fase mayoritaria es la de Mullita, la cual forma una fase continua que actúa como matriz para los granos de Zirconia.

Los granos de ZrO<sub>2</sub> son de entre 1 y 7 μm, lo cual es mayor al tamaño inicial de los mismos. Esto demuestra que las condiciones de sinterización (1600 °C–2 h) son lo suficientemente importantes como para alcanzar la sinterización y probablemente la coalescencia de granos aislados de Zirconia sucedió durante este proceso. Algunos de los granos de Zirconia aparecen formando cuellos bien definidos demostrando que podría haberse alcanzado este grado de sinterización con un tratamiento térmico a menor temperatura. En MZA (figura 11.7) algunos granos más oscuros correspondientes a la alúmina están presentes en la

microestructura, demostrando que no reaccionaron o lo realizaron parcialmente.

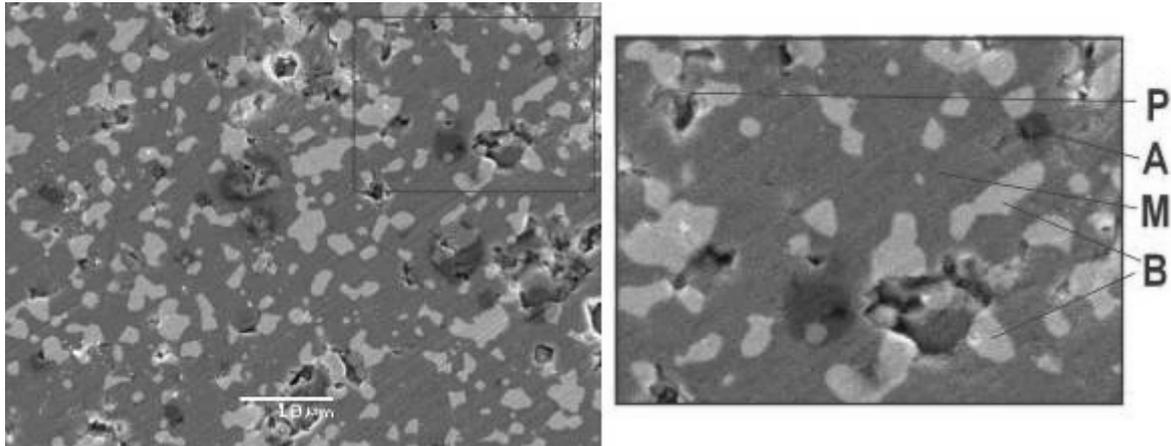


Figura 11.7: Micrografía MEB del material MZA (x 2000 y x 4000).

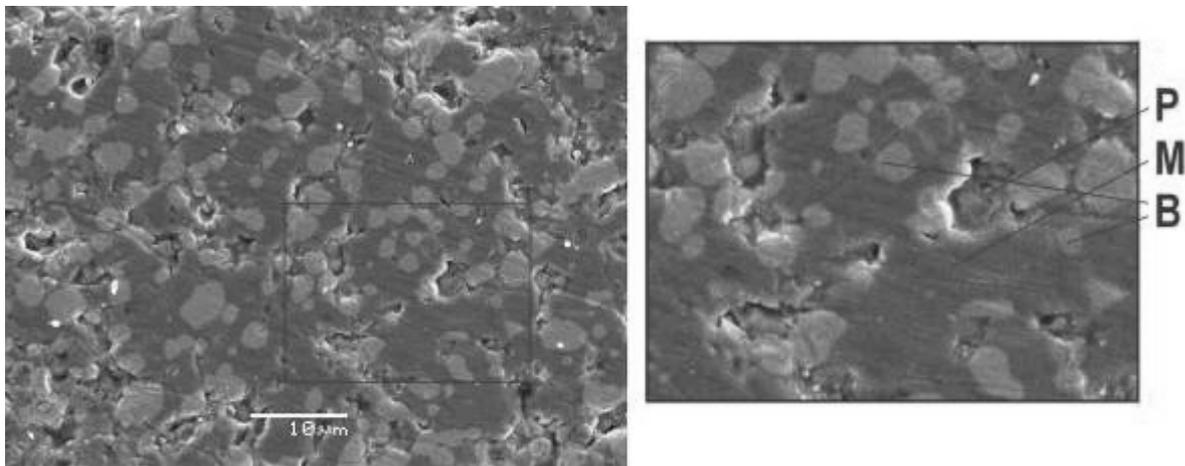


Figura 11.8: Micrografía MEB del material MZZ. (x 2000 y x 4000).

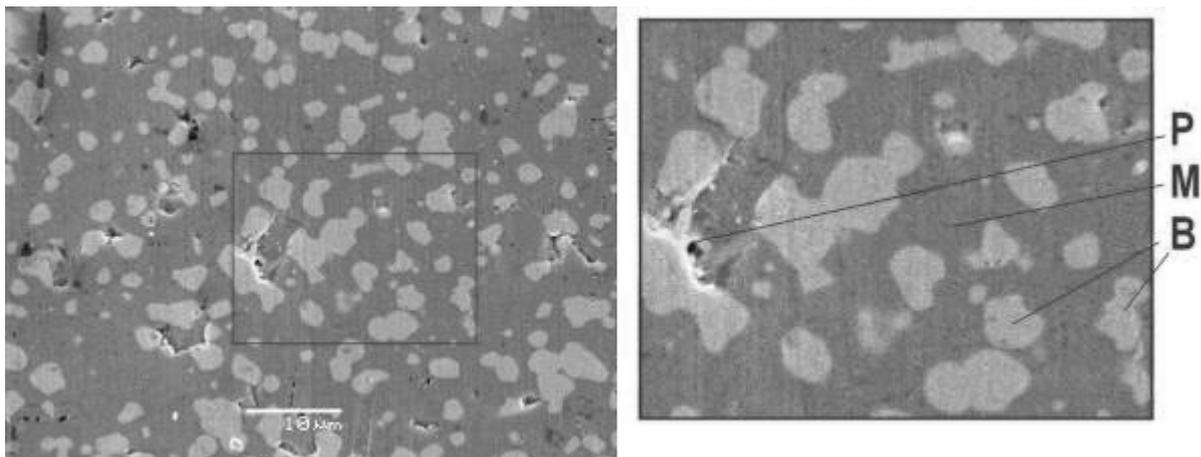


Figura 11.9: Micrografía MEB del material MZAZ. (x 2000 y x 4000)

#### 11.2.4 Propiedades mecánicas y de fractura de los materiales de Mullita Zirconia:

Los valores de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales obtenidos en el presente estudio dieron en el rango esperado y se muestran en la tabla 11.3, sin embargo, la resistencia mecánica a la flexión ha dado por debajo de materiales similares pero obtenidos por rutas de procesamiento diferentes que generalmente conducen a mayores grados de

sinterización. (Reacción sinterización y prensado- capítulo 2.5).

Tabla 11.3: Propiedades mecánicas y de fractura de los materiales de Mullita Zirconia estudiados.

Nombre	E experimental (GPa)	E teórico (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$\gamma_{NBT}$ (j/m <sup>2</sup> )
<b>MZA</b>	151	237	100	2,33	17,9
<b>MZZ</b>	147	204	100	2,27	17,5
<b>MZAZ</b>	139	193	150	2,67	25,6

Los valores de tenacidad y energía de iniciación de fractura son similares MZA y MZZ. En cambio la mezcla de alúmina y Zircón como ayudante de sinterización posee mayor resistencia mecánica, mayor tenacidad y mayor energía de iniciación de la fractura, además, este mismo material posee comparativamente un menor módulo de elasticidad. Estas diferencias no se correlacionan con la cantidad de Zirconia en el material.

### 11.3 Comportamiento frente al choque térmico de materiales de Mullita Zirconia.

#### 11.3.1 Resistencia al choque térmico (RCT) de materiales de Mullita Zirconia.

La degradación de la microestructura de los materiales debido a los choques térmicos fue evaluada midiendo la evolución del módulo de elasticidad (E) (Capítulo 2). Es bien sabido que la presencia de grietas, fisuras, poros o cualquier tipo de defecto baja el valor de la elasticidad de los materiales frágiles y es por eso que el proceso, ya sea iniciación o propagación de grietas, bajará el valor de E.

En la figura 11.10 se observa el valor decreciente  $E/E_0$  para probetas con choques térmicos de severidad creciente (mayor  $\Delta T$ ). El primer análisis de esta figura nos dice que el comportamiento de todos los materiales compuestos de Mullita Zirconia estudiados en este capítulo frente a la severidad del choque térmico es bueno y similar. El daño no es considerable por debajo de un  $\Delta T$  aplicado de 600°C mientras que el aumento hasta los 1200°C produce una disminución que es directamente proporcional al  $\Delta T$  aplicado. Los choques de menor  $\Delta T$  no influyen extensamente en los módulos de elasticidad (E). Es decir, el primer parámetro experimental de resistencia al choque térmico el  $\Delta T_C$  se encuentra entre 400 y 600°C para los materiales de Mullita Zirconia.

Para profundizar la caracterización de este comportamiento es de interés cuantificar las diferencias en el comportamiento frente al choque térmico de estos materiales. El segundo parámetro experimental estudiado es el  $E/E_0$  a  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ , cuyos valores se muestran en la tabla 11.4, revelando diferencias para los distintos materiales, más precisamente, una mejor performance para el material con alúmina como aditivo de sinterización (MZA). Aquí se plantea un problema, el cual se había mencionado con anterioridad, este parámetro es puntual, y solo evalúa el comportamiento en una condición, y al usarlo se supone que en cualquier situación severa desde el punto de vista de la sollicitación termomecánica térmica las tendencias se mantendrán. Pero si evaluáramos la caída del módulo de elasticidad en vez de con un  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  con  $\Delta T=800^\circ\text{C}$ , nos encontraríamos con que el material que se comporta de mejor manera es el material con Zircón como aditivo de sinterización (MZZ).

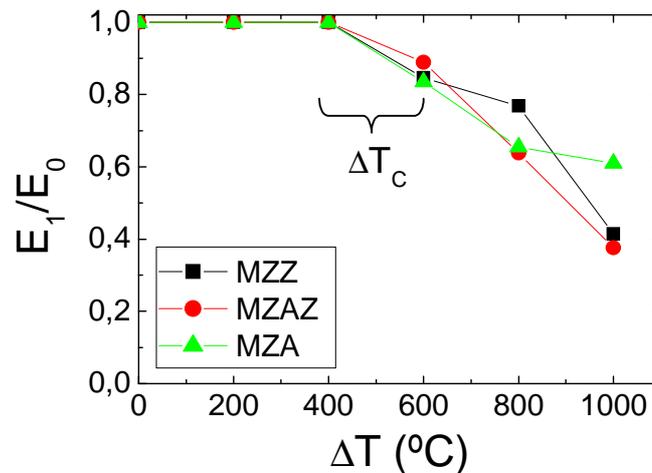


Figura 11.10: RCT, Resistencia al choque térmico de los materiales de Mullita- Zirconia.

Tabla 11.4: Parámetros experimentales tradicionales de resistencia al choque térmico de los materiales de Mullita Zirconia.

Material	$\Delta T_C$ (°C) (experimental)	$E/E_0$ ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ )	$E/E_0$ ( $\Delta T=800^\circ\text{C}$ )
MZA	400-600°	0,61	0,65
MZAZ	400-600°	0,38	0,64
MZZ	400-600°	0,41	0,77

### 11.3.2 Resistencia a la fatiga térmica (RFT) de materiales de Mullita Zirconia

La caracterización experimental de este comportamiento se realizó de la manera descrita en el capítulo 3. Las figuras 11.11 y 11.12 muestran la variación de la relación  $E/E_0$  en función del número (N) de choques térmicos de  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  y  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  para los distintos materiales de Mullita Zirconia estudiados.

El comportamiento frente a sucesivos choques térmicos de los materiales obtenidos presenta una forma característica similar a la citada en la literatura. Se observa una reducción significativa de  $E/E_0$  después de dos o tres ciclos que indica que la microestructura se degrada de manera importante. Con el aumento del número de ciclos el módulo de elasticidad permanece casi constante evidenciando que no hubo mayores propagaciones de las fisuras ya existentes ni formaciones de fisuras nuevas.

En el caso de  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  (figura 11.11) el comportamiento de los distintos materiales de MZ fue variado mientras que unos retuvieron alrededor del 60% (MZZ y MZA) y el material MZAZ retuvo sólo el 35-40%. En todos los casos tardaron entre 2 y 3 ciclos para llegar al nivel de saturación luego del cual los tratamientos térmicos no degradan significativamente la microestructura.

Los resultados para  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  no fueron tan diferentes para los tres materiales: todos los materiales retuvieron entre 25 y 40% del valor original del módulo de elasticidad. Nuevamente, el material con Zircón como fase de sinterización obtuvo un mejor comportamiento al retener en mayor medida el módulo de elasticidad.

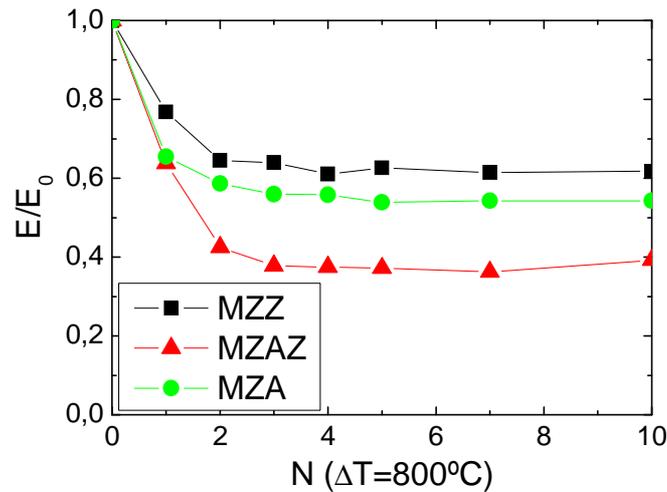


Figura 11.11: Ensayo de RFT de los materiales de MZ con un  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ .

Con el objetivo de cuantificar y facilitar la comparación de estos comportamientos se calculó el valor de los parámetros experimentales de la resistencia a la fatiga térmica  $b$  y  $B$  para los ensayos realizados con las diferencias de temperatura elegidas ( $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  y  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ ). Cabe destacar que el parámetro  $B$ , no es más que el valor final de la relación  $E/E_0$  es decir  $E_f/E_0$ . Ajustando dicha expresión (ecuación 5.9) para los puntos experimentales de todos los materiales estudiados se encontraron los parámetros  $B$  y  $b$  que se muestran en la tabla 11.5. Se ha observado que  $E_f/E_0$  (el valor asintótico de saturación) está asociado a la resistencia a la propagación de las grietas y  $b$  (coeficiente exponencial) está asociado a la resistencia a la iniciación o nucleación de las fisuras.

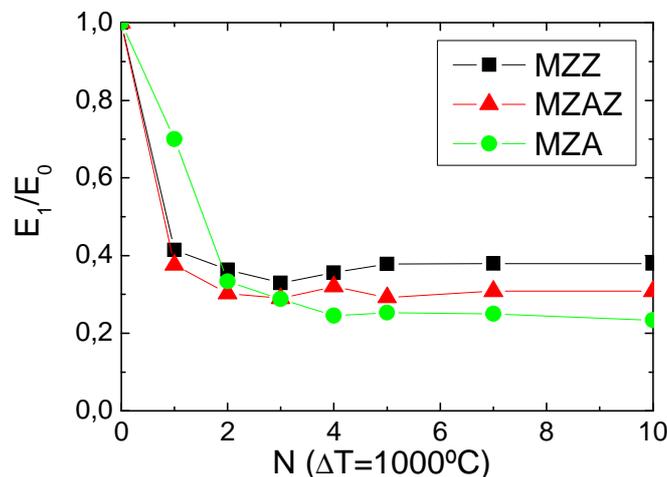


Figura 11.12: Ensayo de RFT de los materiales de MZ con un  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 11.5: Parámetros experimentales de resistencia a la fatiga térmica de los materiales de Mullita Zirconia.

Material	$E_f/E_0$ ( $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ )	$E_f/E_0$ ( $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ )	$b(\Delta T=800^{\circ}\text{C})$	$b(\Delta T=1000^{\circ}\text{C})$
MZZ	0,61	0,37	1,01	2,56
MZAZ	0,34	0,30	0,97	2,27
MZA	0,55	0,22	1,38	0,71

El valor de saturación ( $B=E_f/E_0$ ) muestra para ambas temperaturas que el material con Zircón como aditivo de sinterización tiene una mejor resistencia a la fatiga térmica, mientras que los valores del parámetro exponencial ( $b$ ) para el ensayo realizado con sucesivos “quenches” de  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  muestran que el mecanismo de falla, en estas condiciones, es el mismo para los tres materiales estudiados. Esto no se repite con el ensayo realizado con choques de  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  ya que el material con alúmina como ayudante de sinterización (MZA) posee una mayor resistencia a la propagación de las grietas y es por eso que el valor de  $b$  ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ) para MZA es 0,71.

### 11.3.3 Parámetros teóricos de resistencia al choque térmico.

Los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico fueron calculados a partir de las propiedades mecánicas evaluadas, y se muestran en la tabla 11.6.

Tabla 11.6: Parámetros teóricos de resistencia al choque térmico de los materiales de Mullita Zirconia estudiados

Material	R ( $^\circ\text{C}$ )	$R'''$ ( $\text{MPa}^{-1}$ )	$R_{ST}$ ( $\text{m}^{1/2}\cdot^\circ\text{C}$ )	$a_t$ ( $\mu\text{m}$ )
MZA	92,7	21,5	2,18	172,8
MZZ	95,2	21,0	2,18	164,0
MZAZ	149,0	9,1	2,71	103,6

**ATE (R):** Predice erróneamente que la RCT de los cerámicos de Mullita Zirconia con alúmina y Zircón como aditivo de sinterización tendrán una RCT muy similar y por debajo de la performance del material con una mezcla de alúmina y Zircón como agregado.

**ABE ( $R'''$ ):** Este parámetro predice, también erróneamente, que la RCT de los cerámicos de Mullita Zirconia con alúmina y Zircón como aditivo de sinterización tendrán una RCT muy similar y en este caso por encima de la performance del material con una mezcla de alúmina y Zircón como agregado. Esto último podría estar correlacionado con el comportamiento evaluado experimentalmente.

**TUH:** Predice también que el comportamiento del MZA y MZZ serían similares y que el material con la mezcla (alúmina mas Zircón) como aditivo de sinterización tendría un mejor comportamiento, este parámetro tampoco logra predecir correctamente el comportamiento evaluado experimentalmente.

Ninguno de los modelos teóricos de resistencia al choque térmico de materiales cerámicos frágiles logra predecir las diferencias en el comportamiento frente al choque térmico de este grupo de materiales de Mullita Zirconia

### 11.4 Conclusiones parciales.

- Se procesaron cerámicos relativamente densos de Mullita Zirconia por sinterización directa a partir de cuerpos consolidados por colado en moldes de yeso de suspensiones concentradas de polvos de Mullita Zirconia electrofundida, mostrando que es un vía satisfactoria para obtener este tipo de composites.
- Se caracterizaron tanto textural como microestructuralmente materiales de Mullita Zirconia con aditivos de sinterización (15 % p/p) y se evaluaron sus propiedades mecánicas y de fractura.

- Se estudió el comportamiento frente al choque térmico de estos cerámicos observándose una respuesta típica de un material frágil. Los tres materiales estudiados presentaron un  $\Delta T_C$  experimental alrededor de los 400°C, a partir de ese punto el choque térmico produce una disminución del módulo de elasticidad a medida que el  $\Delta T$  se incrementa, atribuido al desarrollo de microfisuras internas. Por último para los gradientes de 1200°C las consecuencias fueron muy severas luego de la aplicación del segundo ciclo, mientras que la RCT a 800°C del MZZ es la mejor, en el ensayo realizado a 1000°C el MZA retuvo en mayor proporción el Módulo de elasticidad original.
- En lo que respecta a la RFT: la repetición de los ciclos térmicos resultó en un comportamiento de E bien definido de saturación. Después de 1-2 ciclos térmicos el valor de E permaneció constante evidenciando la alta resistencia del material a la propagación y crecimiento de grietas. Sin embargo, el material con Zircón es más resistente a la aplicación de un gradiente de 1000°C puesto que el E se redujo sólo hasta 40% del valor inicial mientras que resultó del 30% con adición de alúmina. Con la adición a la composición de 15% de alúmina, Zircón o una mezcla de ambos, se encontraron cambios notables en el comportamiento para  $\Delta T$  800 y 1000 °C.
- Se comprobó que la adición de Zircón ofrece los mejores resultados con respecto a la utilización de alúmina como ayudante de sinterización de cerámicos de Mullita Zirconia. Los cerámicos con Alúmina poseen mayor resistencia a la iniciación de fisuras mientras que el material con Zircón presentó una mejora con los ciclos sucesivos. Este resultado está evidenciando el efecto beneficioso del mecanismo refuerzo asociado a la Zirconia, particularmente el “*microcracking*”.
- Los parámetros experimentales tradicionales de resistencia al choque térmico no diferencian el comportamiento de este grupo de materiales como si lo hacen los parámetros propuestos en el presente estudio.



## Capítulo 12

### Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de composites de Mullita Zirconia Zircón con matriz de Mullita.

#### 12.1 Introducción:

Los cerámicos basados en Mullita Zirconia son importantes en aplicaciones donde se requieran elevada tenacidad, alta resistencia al creep, como también una buena resistencia a los gradientes bruscos de temperatura, es decir al choque térmico, y fueron descritos en el capítulo 5. En el campo de los refractarios estas fases son la base de materiales utilizados en la industria del vidrio o en zonas donde se requiere también alta estabilidad química y resistencia a la corrosión. La elaboración se puede realizar por distintas vías de procesamiento y la elección del método de procesamiento tendrá consecuencias en la microestructura en el comportamiento frente al choque térmico y demás propiedades del material.

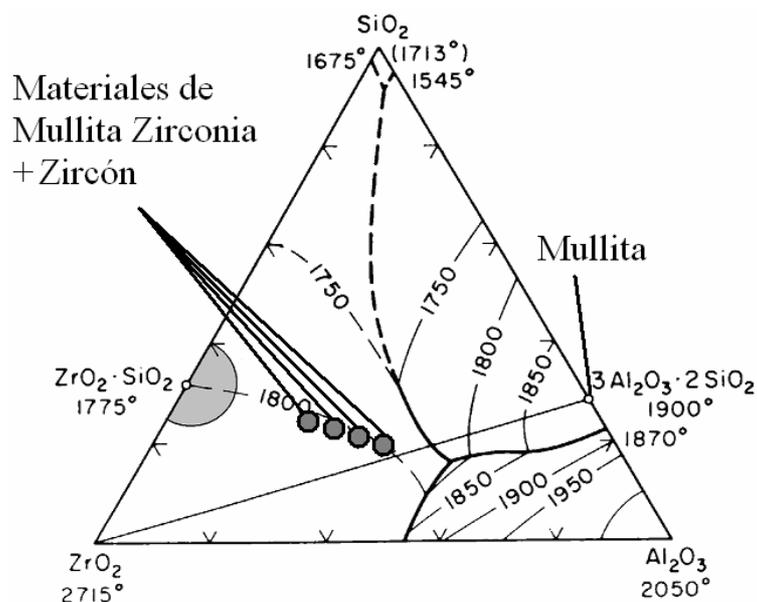


Figura12.1: Diagrama ternario de equilibrio del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

En el capítulo anterior (11) se caracterizó el comportamiento de materiales de Mullita Zirconia obtenidos mediante la ruta elegida para todo el presente estudio.

Como objetivo secundario, en el capítulo anterior se estudió la influencia de la fase ligante (aditivo de sinterización) en las propiedades y el comportamiento frente al choque térmico de dichos materiales. Uno de los resultados que emergieron de dicho estudio fue que la adición de 15% de Zircón como ayudante de sinterización no solo produjo materiales con buenas propiedades sino que mejoró el comportamiento frente al choque térmico. Consecuencia de este resultado, es que se decidió extender el rango de composiciones de este material adicionando en forma creciente más Zircón en la composición de los materiales excediendo ya el rango de aditivo, para convertirse en una tercera fase de relevancia en el material, siendo la vía propuesta una ruta simple de obtener materiales compuestos triples del sistema Mullita Zirconia Zircón.

En el presente capítulo se presentarán los resultados y las consecuentes discusiones y conclusiones parciales de la caracterización y evaluación del comportamiento frente al choque térmico de una serie de materiales obtenidos a partir de mezclas de granos de Mullita Zirconia electrofundida y harinas de Zircón, para poder discernir cual es la proporción máxima en la que esta segunda fase (Zircón) es un aditivo y que proporciones se obtienen en materiales compuestos triples.

Las condiciones tanto de elaboración como de caracterización de los materiales estudiados en este capítulo es nuevamente transversal a todo el presente estudio y fue descrita en el capítulo 3, de esta manera los resultados que emerjan de la comparación de las propiedades y los comportamientos de estos materiales serán más acertados.

Los materiales elaborados y estudiados en el presente capítulo se ubican en el diagrama de fases en la zona de los materiales compuestos triples de Mullita Zirconia Zircón:

### **12.1.1 Procesamiento de los materiales de Mullita Zirconia Zircón con matriz de Mullita.**

Las materias primas elegidas son las mismas, y ya fueron descritas extensivamente en el capítulo 3. Se utilizó un material en polvo comercialmente disponible de Mullita Zirconia (MUZR de ELFUSA LTD. Brasil) producido a partir de la fusión de materias primas de alta pureza en hornos eléctricos de arco. Se utilizaron como segunda fase harinas de Zircón  $ZrSiO_4$ , (Mahlwerke Kreutz, Mikron, Germany ( $d_{50} = 2\mu m$ )) Las mezclas de MZ electrofundida y Zircón se prepararon con 15, 25, 35 y 45% (en peso) de Zircón y se denominaron MZz15, MZz25, MZz35 y MZz45 respectivamente. Las piezas de forma prismática de 4 x 3 x 45mm fueron consolidadas por colado en moldes de yeso. Los compactos se secaron a 110°C y se determinó la densidad en verde por inmersión en mercurio. Finalmente, las muestras se sinterizaron a 1600°C-2h.

## **12.2 Resultados y discusión.**

### **12.2.1 Propiedades texturales y dilatometría.**

El resultados de los parámetros de sinterizado de los materiales de Mullita Zirconia Zircón se muestran en la tabla 12.1. La densidad en verde de los cuerpos consolidados por colada en moldes de yeso no varía con la composición inicial en el rango estudiado. La porosidad evaluada por absorción en agua de los materiales sinterizados es baja en todos los casos y menor al 5,6%. La densidad de los materiales, como era de esperar, varía gradualmente con la composición, ya que el Zircón es más denso que los granos de Mullita Zirconia.

Tabla 12.1: Propiedades texturales de los materiales de Mullita Zirconia Zircón estudiados.

Nombre	Densidad verde (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad abierta (%)	Densidad teorica (g/cm <sup>3</sup> )
MZZ15	2,4	3,45	3,7	3,96
MZZ25	2,4	3,50	4,3	4,03
MZZ35	2,5	3,60	3,6	4,09
MZZ45	2,5	3,65	5,6	4,15

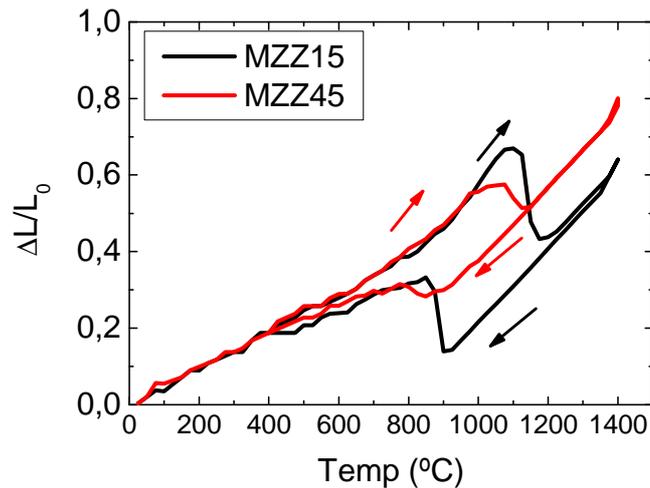


Figura 12.2: Dilatometría de los materiales MZZ15 y MZZ45.

En la figura (12.2) se presentan las curvas dilatométricas de dos de los materiales compuestos de Mullita Zirconia Zircón estudiados (MZZ15 y MZZ45). Los dos materiales restantes presentan comportamientos intermedios ambos materiales presentan un coeficiente de dilatación lineal de  $\approx 5,0 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ . Todos presentan un comportamiento del tipo histeresis debido al cambio de volumen asociado a la transformación martensítica de la  $\text{ZrO}_2$ . Esta transformación comienza alrededor de los  $1100^\circ\text{C}$  en el calentamiento, indicando un importante contenido de m- $\text{ZrO}_2$  presente en condiciones de transformarse y ocurre en los materiales tanto en el ensayo dilatométrico como durante los tratamientos térmicos posteriores que alcancen estas temperaturas (fue descrita ampliamente en el capítulo 2).

El coeficiente de dilatación térmica por debajo de los  $1000^\circ\text{C}$  es  $\approx 5,3 \cdot 10^{-6}$ , equivalente al de la Mullita ( $5,3 \cdot 10^{-6}$ ). A  $1600^\circ\text{C}$  la fase estable de la Zirconia es la tetragonal, pero en la etapa de enfriamiento una transformación a la fase monoclinica sucedió en los granos que tienen un tamaño superior al tamaño crítico. De modo que, durante el ensayo de resistencia al choque térmico una transformación total es esperada a los  $1200^\circ\text{C}$  y una transformación parcial es esperada en los ensayos de  $1000^\circ\text{C}$ .

La dimensión de “loop” está asociada a la cantidad de Zirconia monoclinica presente en el material. Cabe destacar que ambas curvas terminan en el mismo lugar donde empezaron, es decir, que todos los procesos fueron reversibles, en particular, con respecto a la transformación de la Zirconia. La cantidad de Zirconia tetragonal retenida por la matriz de Mullita y Zircón a temperatura ambiente es escasa.

Por último, el coeficiente de dilatación del material con Zirconia tetragonal (por encima de  $1100^\circ\text{C}$ ) es alrededor de  $9,5 \cdot 10^{-6}$  para ambos materiales graficados en la figura 12.2.

### 12.2.2 Sinterización.

Esta serie de materiales fue en términos cronológicos la primera. Y es por eso que, con el objeto de determinar condiciones óptimas de sinterización de materiales de este sistema; en particular la temperatura del tratamiento térmico principal: se sinterizaron materiales a distintas temperaturas (entre 1300 y 1650°C), siempre con la misma velocidad de calentamiento y enfriamiento y una meseta de 2 horas a la temperatura máxima. Se evaluó la densidad de dichos materiales y en la figura 12.3 se grafica en función de la temperatura final del tratamiento térmico principal.

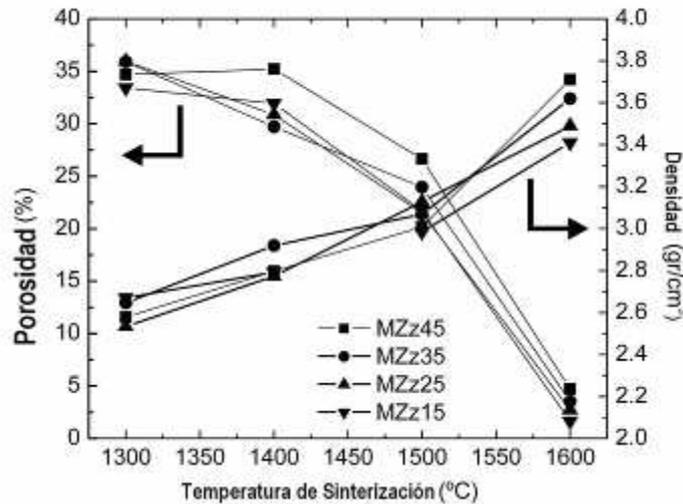


Figura 12.3: Sinterabilidad de los materiales estudiados.

Se observa claramente que todos los materiales presentan un grado de sinterización similar a idénticas condiciones de procesamiento, con la salvedad de que el material de mayor cantidad de Zircón en su composición inicial (MZZ45) presenta a temperaturas menores un menor grado de sinterización y que a 1600°C la mayor densidad. Se elaboraron materiales en condiciones más severas, es decir a 1650°C pero dichos materiales exhibieron hinchamientos y exudaciones mostrando que esas condiciones eran demasiado rigurosas y no viables para obtener materiales representativos del sistema cuyos resultados puedan ser si extrapolables a materiales refractarios obtenidos por otras vías, y que presenten similares composiciones y microestructuras, situación que sí se logra alcanzando los 1600°C, y es por eso que se eligió dicho tratamiento como tratamiento transversal para todos los materiales del presente estudio.

### 12.2.3 Fases cristalinas presentes en los materiales estudiados.

Las fases cristalinas formadas se analizaron por DRX y posteriormente las composiciones finales de los materiales, fueron obtenidas por el método de Rietveld descrito en el capítulo 3. Los difractogramas de los materiales se presentan en la figura 12.4 y detalles del mismo se presentan en las figuras 12.5 y 12.6. Estos mostraron que las fases mayoritarias son la Mullita y la Zirconia (apéndice A) para los materiales con menos del 25 % p/p de Zircón y, por otro lado, las fases mayoritarias presentes en los materiales con 35% y 45% p/p de Zircón fueron la Mullita, la Zirconia y el Zircón; indicando que el Zircón presente en los dos primeros materiales se descompone térmicamente produciendo Zirconia y sílice, observándose un aumento en los picos de Zirconia. Cabe destacar que en los capítulos en los que se estudiaron materiales donde la fase mayoritaria era el Zircón (9 y 10), la disociación térmica del Zircón en los mismos era en todos los casos parcial, y nunca superaba el 10 % p/p del material.

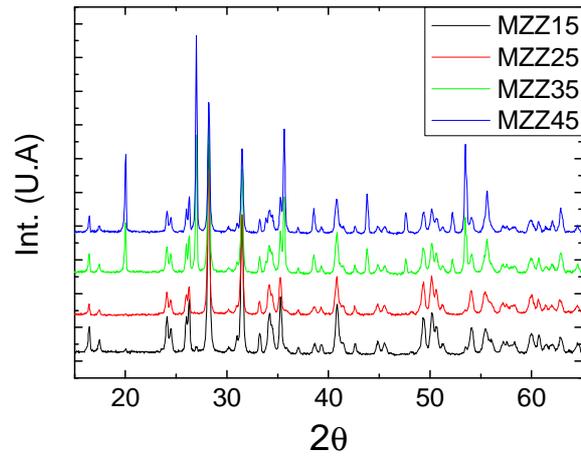


Figura 12.4: Difractograma de los materiales estudiados.

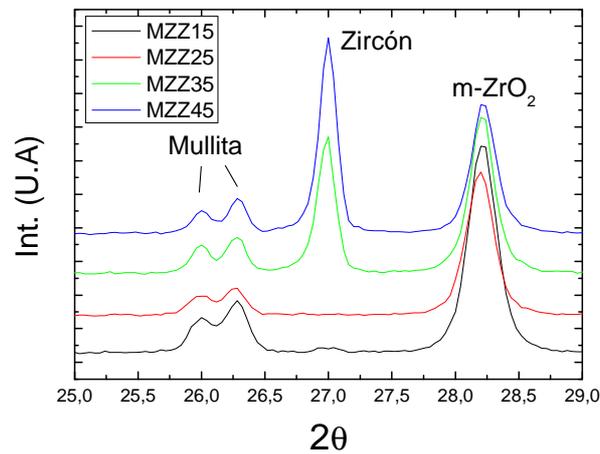


Figura 12.5: Difractograma de los materiales estudiados (detalle I).

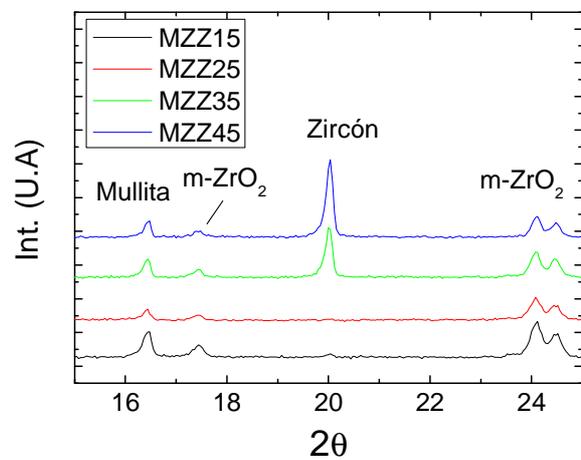


Figura 12.6: Difractograma de los materiales estudiados (detalle II).

Las cantidades de cada una de las fases cristalinas fueron estimadas mediante el método de Rietveld descrito en el capítulo 3, cuyos resultados se grafican en la figura 12.7 en función de la cantidad de Zircón inicial en la composición de los materiales. La descomposición del Zircón en los dos primeros materiales es total (MZZ15 y MZZ25) y en los dos materiales con mayor cantidad de Zircón inicial (MZZ35 y MZZ45) es parcial y alrededor del 15% p/p del total del material.

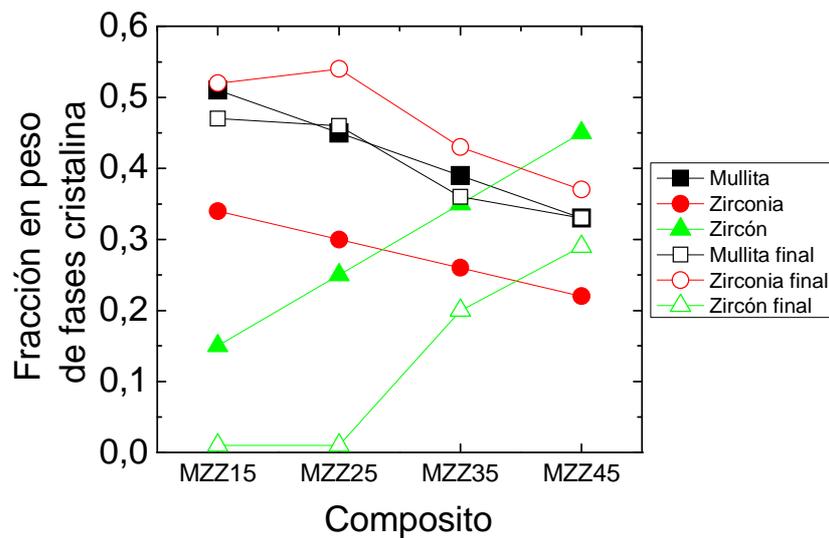


Figura12.7: Composiciones iniciales y finales de los materiales estudiados.

#### 12.2.4 Microestructura.

Las micrografías MEB, fueron realizadas en las condiciones descritas en el capítulo 3, con 2000 aumentos sobre probetas cortadas transversalmente, pulidas con carburo de silicio y pastas de diamante de hasta 0.25  $\mu\text{m}$ .

La microestructura obtenida por sinterización directa de piezas consolidadas a partir de colado en moldes de yeso de suspensiones acuosas concentradas es similar a la obtenida por diferentes vías de procesamiento (capítulo 2.1.1.4). Todos los materiales presentan una microestructura densa con poca cantidad de poros residuales.

Aunque no se observa fase amorfa en las micrografías, en los dos primeros composites (MZZ15 y MZZ25) debería detectarse pues el Zircón se ha dissociado por completo y no se han indentificado granos de Zircón por EDAX. Sólo se observa una matriz de Mullita (gris oscuro) y granos dispersos uniformemente de Zirconia (gris claro), lo cual fue corroborado por el ensayo de DRX.

En cambio, los granos de los tres componentes fueron observados y detectados (EDAX) en los materiales con alto contenido de Zircón (MZZ35 y MZZ45), granos blancos completamente dispersos de Zirconia, granos del Zircón que no ha reaccionado en un gris intermedio y la matriz de Mullita en gris oscuro. Esto fue corroborado con el análisis por DRX.

El tamaño de los granos de Zirconia se encuentra entre 1 y 7  $\mu\text{m}$ , siendo ligeramente superior al tamaño de los materiales de partida (MZ  $D_{50}=5 \mu\text{m}$ ). Algunos de los granos de Zirconia aparecen uniéndose entre ellos, demostrando que las condiciones de sinterización elegidas fueron suficientes para la sinterización e incluso promovieron el crecimiento de grano de la Zirconia.

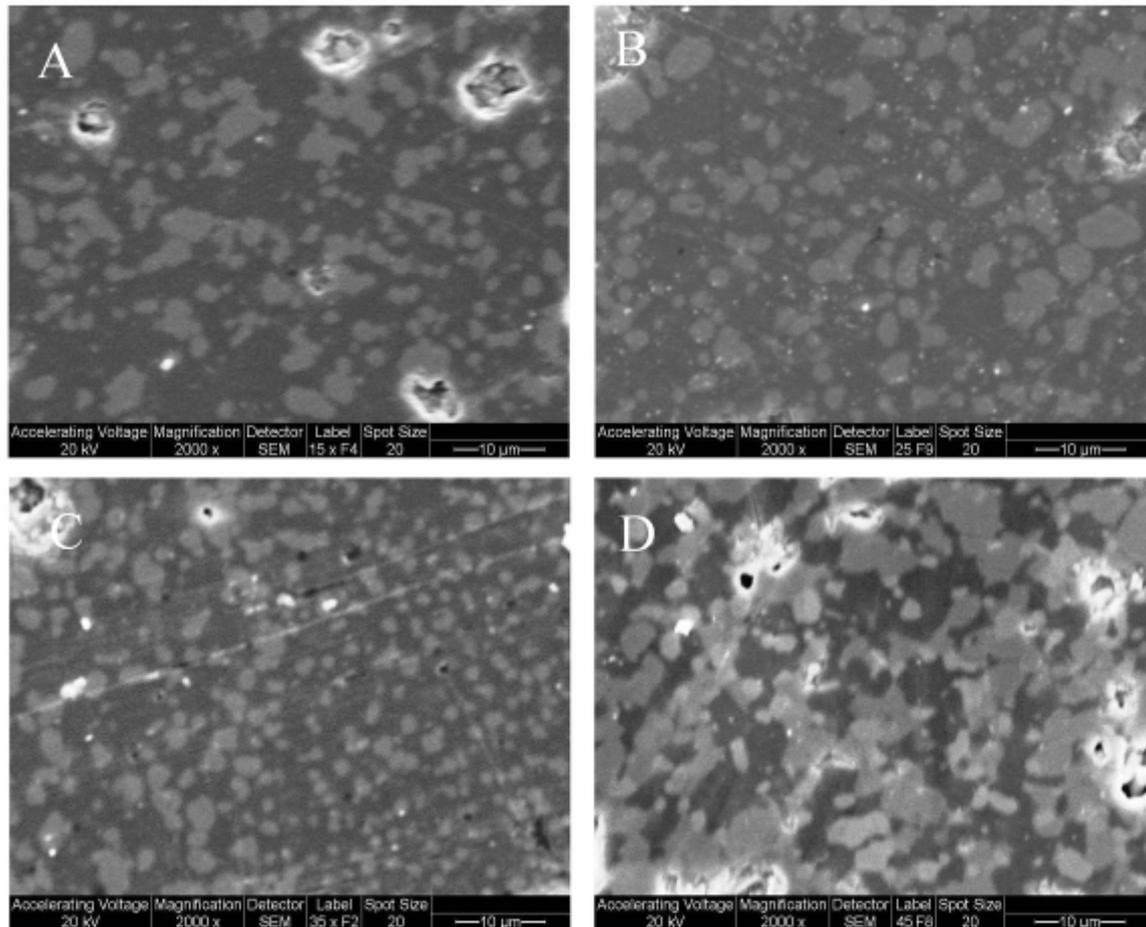


Figura 12.8: Micrografía MEB de los composites de Mullita Zirconia Zircón estudiados (x 2000). (A: MZZ15, B: MZZ25, C: MZZ35 y D: MZZ45)

### 12.2.5 Propiedades mecánicas y de fractura.

Los valores de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales obtenidos en el presente estudio dieron en el rango esperado, salvo la resistencia mecánica a la flexión cuyo valor ha dado por debajo de materiales similares, (ver capítulo 2.5). Este resultado se explica por la presencia de algunos poros, es decir, a que el grado de sinterización no es el máximo y debido a la ruta de procesamiento elegida.

Los valores de elasticidad evaluados por el método de excitación por impulso (E) se muestran en la tabla 12.2 junto con los valores de resistencia mecánica a la flexión ( $\sigma_f$ ), la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) y la energía de iniciación de fracturas ( $\gamma_{NBT}$ ). Todas estas propiedades fueron descritas en el capítulo 3.3 junto con las condiciones de ensayo aplicadas en el presente estudio.

Tabla 12.2: Propiedades mecánicas de los composites Mullita Zirconia Zircón.

Nombre	E (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$\gamma_{NBT}$ (j/m <sup>2</sup> )
<b>MZZ15</b>	147	100	2,67	17
<b>MZZ25</b>	153	140	2,38	19
<b>MZZ35</b>	161	150	2,86	25
<b>MZZ45</b>	170	170	2,32	16

Ambas propiedades mecánicas elegidas para caracterizar a los materiales del presente estudio muestran tendencias bien claras con la composición inicial de los materiales. Crecen linealmente con la cantidad de Zircón (Z) siguiendo las consecuentes ecuaciones ( $R^2=0.99$  y  $0.96$  respectivamente) y son graficadas en las figuras 12.9 y 12.10.

$$E = 134,65 + 0,77.Z \quad (12.1)$$

$$\sigma_f = 74 + 2,2.Z \quad (12.2)$$

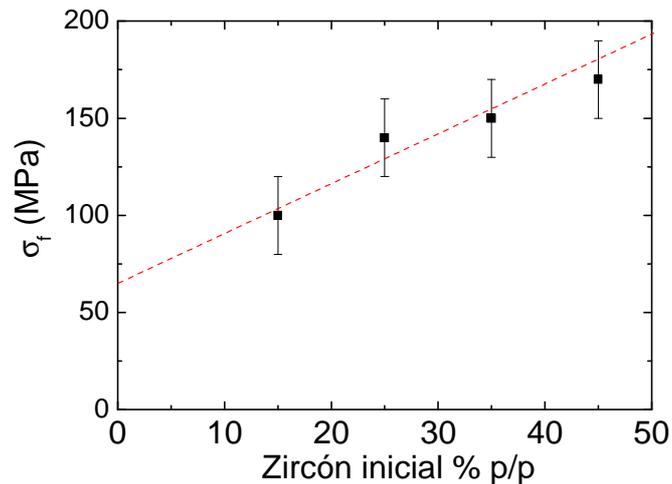


Figura 12.9: Resistencia mecánica a la flexión de los materiales de Mullita Zirconia Zircón.

Los valores de  $K_{IC}$  (en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) y  $\gamma_{\text{NBT}}$  (en  $\text{J}/\text{m}^2$ ) son comparables con los evaluados en materiales similares [Hamidouche 2007]. Como primer análisis se puede concluir que tanto la tenacidad como la energía superficial de iniciación a la fractura de estos materiales muestran un rango de valores entre 2.3 y los 2.9, pero no es fácil dilucidar cual es la correlación con la composición inicial de fases presentes en el material.

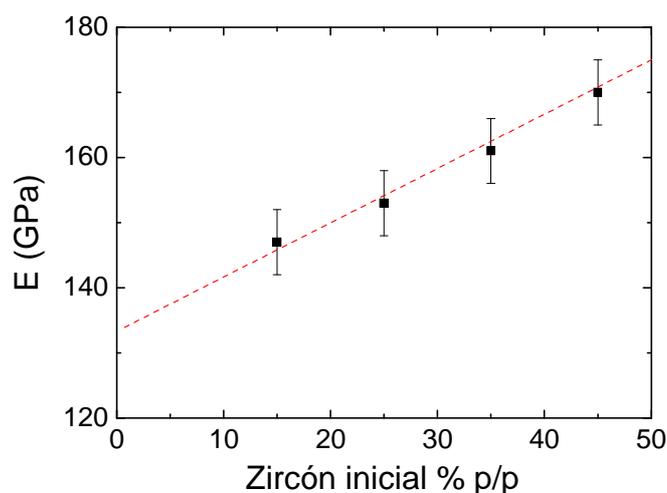


Figura 12.10: Módulo de elasticidad dinámico de los materiales de Mullita Zirconia Zircón, en función de la cantidad de Zircón inicial.

### 12.3 Comportamiento frente al choque térmico de materiales de Mullita Zirconia Zircón con matriz de Mullita.

#### 12.3.1 Resistencia al choque térmico (RCT)

La degradación de la microestructura de los materiales debido a los choques térmicos fue evaluada mediante una medida dinámica y no destructiva del módulo de elasticidad ( $E$ ) de los mismos descrita en el capítulo 2. Es bien sabido que la presencia de grietas, fisuras, poros o cualquier tipo de defecto baja el valor de la elasticidad de los materiales frágiles y es por eso que el proceso, ya sea iniciación o propagación, de grietas bajará el valor de  $E$ . Al ser una técnica no destructiva se le puede hacer el ensayo antes ( $E_0$ ) y después ( $E$ ) de un tratamiento tipo “quenching” a la misma probeta y de esta manera tener menos errores experimentales.

En la figura 12.11 se observa el valor de  $E/E_0$  para probetas con choques térmicos de severidad ascendente (mayor  $\Delta T$ ). El primer análisis de esta figura nos dice que el comportamiento de todos los materiales compuestos estudiados en este capítulo frente a la severidad del choque térmico es similar, la cual es una conclusión interesante pues los materiales son bastante diferentes, desde el punto de vista de sus composiciones, no así desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas.

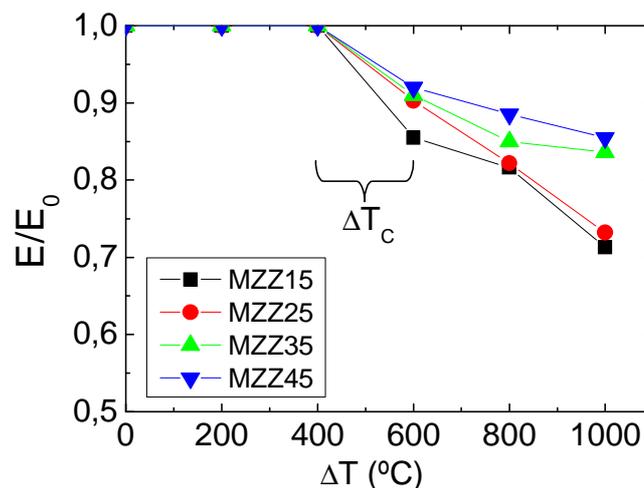


Figura 12.11: Ensayo de RCT de los materiales de Mullita Zirconia Zircón con matriz de Mullita.

Sería de interés cuantificar las diferencias en el comportamiento frente al choque térmico de estos materiales. No se observa una caída en  $E/E_0$  para tratamientos de  $\Delta T \leq 400^\circ\text{C}$  es decir que el valor experimental de la diferencia de temperatura  $\Delta T_c$  crítica estará en el intervalo entre  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ , en otras palabras, este parámetro no logra diferenciar el comportamiento de esta familia de materiales.

Tabla 12.3: Parámetros experimentales tradicionales de resistencia al choque térmico de los materiales de Mullita Zirconia Zircón.

Material	% p/p Zircón inicial	$E_1/E_0$ ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ )	$\Delta T_C$ ( $^\circ\text{C}$ ) (experimental)
MZZ15	15	0.71	400°-600°C
MZZ25	25	0.73	400°-600°C
MZZ35	35	0.84	400°-600°C
MZZ45	45	0.85	400°-600°C

En la tabla 12.3 se muestran los valores del segundo parámetro experimental estudiado:  $E/E_0$  a  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ , queda claro que teniendo en cuenta este parámetro existen dos situaciones, los materiales con menor Zircón en la composición inicial (MZZ15 y MZZ25) poseen una menor resistencia al choque térmico que los materiales con mayor cantidad de Zircón en la composición inicial (MZZ35 y MZZ45), de la misma manera sucedía con la descomposición térmica del Zircón, en los primeros era total y en los segundos era parcial y alrededor del 15 % p/p del material. De todas maneras el cambio es gradual con la composición como se observa en la figura 12.12.

Los resultados del ajuste por cuadrados mínimos de las curvas de RCT de los composites utilizando la ecuación 5.1 se muestran en la figura 12.12. El parámetro  $a$  muestra un descenso gradual con la cantidad inicial de zircón en la mezcla de materias primas. Si recordamos que este parámetro es inversamente proporcional a la resistencia al choque térmico se observa que dicho comportamiento mejora con la incorporación de zircón en la formula.

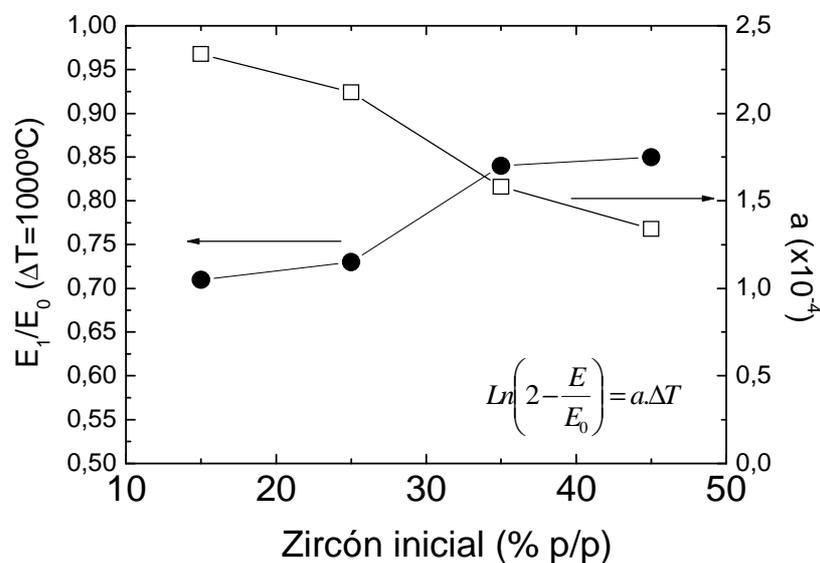


Figura 12.12: Valores de los parámetros experimentales ( $E_1/E_0$  ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ) y  $a$ ) de resistencia al choque térmico de los materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón.

### 12.3.2 Resistencia a la fatiga térmica (RFT):

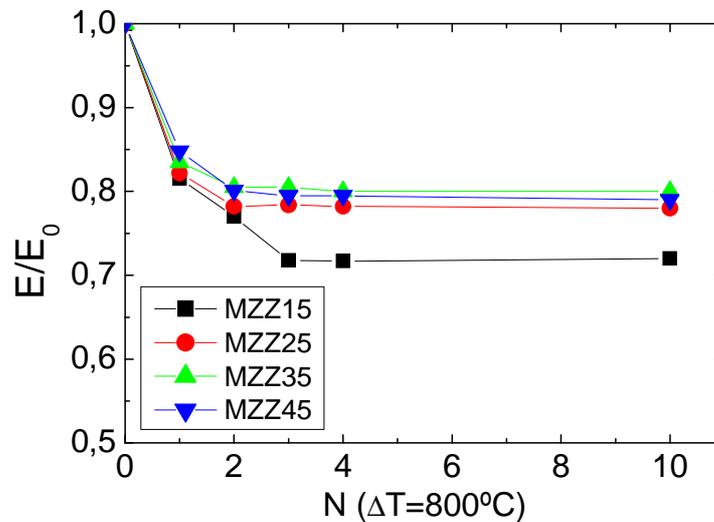


Figura 12.13: Ensayo de RFT de los materiales con un  $\Delta T = 800^\circ\text{C}$ .

La caracterización experimental de este comportamiento se realizó de la manera descrita en el capítulo 3, las figuras 12.13 y 12.14 muestran la variación de la relación  $E/E_0$  (donde  $E$  y  $E_0$  son el módulo de elasticidad después del choque térmico y el original respectivamente) en función del número ( $N$ ) de choques térmicos de  $\Delta T = 800^\circ\text{C}$  y  $\Delta T = 1000^\circ\text{C}$  para los distintos materiales estudiados en el presente capítulo.

Se observa que el comportamiento frente a sucesivos choques térmicos de los materiales obtenidos presenta una forma característica similar a la citada en la literatura. Y hay una reducción significativa de  $E/E_0$  después de los dos o tres ciclos que indica que la microestructura se degrada de manera importante. Con el aumento del número de ciclos el módulo de elasticidad permanece casi constante evidenciando que no hubo mayores propagaciones de las fisuras ya existentes ni formaciones de fisuras nuevas. Concordante con los resultados de estudios anteriores.

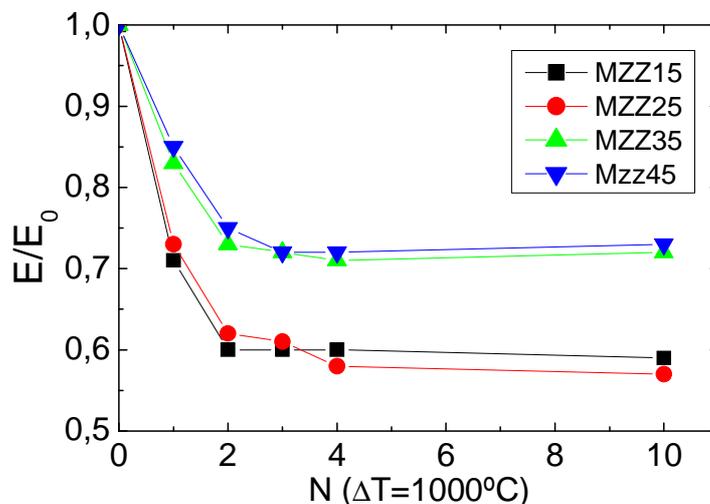


Figura 12.14: Ensayo de RFT de los materiales con un  $\Delta T = 1000^\circ\text{C}$ .

En el caso de  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  (figura 12.13) todos los materiales retuvieron alrededor de un 80% del módulo de elasticidad dinámico del material original luego de 10 ciclos del tipo “quenching”, mostrando su excelente resistencia a la fatiga térmica y muy por encima del resultado del material de Zircón puro y los estudiados en el capítulo anterior. En realidad, el material con un 15% de Zircón en su composición original retuvo el 70% del valor del módulo de elasticidad, valor que también demuestra una muy alta resistencia a la fatiga térmica pero levemente inferior al resto de los materiales de esta familia.

En el ensayo realizado con un  $\Delta T= 1000^{\circ}\text{C}$  como en el ensayo de RCT los materiales en los que la disociación del zircón fue completa (MZZ15 y MZZ25) presentaron una mayor degradación en el ensayo de RFT. Evidenciando la influencia de este hecho en la RFT de estos compositos.

Nuevamente la caracterización de este comportamiento (RFT) se realizó calculando el valor de los parámetros experimentales de la resistencia a la fatiga térmica  $b$  y  $B$  (descritos en el capítulo 3) para los ensayos realizados con las diferencias de temperatura elegidas para todo el trabajo de tesis. ( $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  y  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ ).

La correlación de dicho ajuste con las composición de los materiales se grafica en las figuras 12.15 y 12.16. Se podría decir que  $B$  ( $E_f/E_0$  o el valor asintótico) esta asociado a la resistencia a la propagación de las grietas y  $b$  (coeficiente exponencial) esta asociado a la resistencia a la iniciación de las fisuras. Se concluye del primer grafico que la resistencia a la fatiga térmica de estos materiales es muy buena y que a mayor cantidad de Zircón mejor es la RFT. Este cambio es gradual y muy pequeño para ensayos de  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  y mucho más importante para ensayos más severos como los de  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ , donde existe un cambio brusco que coincide con el cambio en la descomposición térmica del Zircón. Mientras que del segundo gráfico (figura 12.16) se concluye la RFT es similar para el grupo de materiales, salvo para el material MZZ15 el cual presenta una mayor resistencia al llegar al valor de saturación de la RFT.

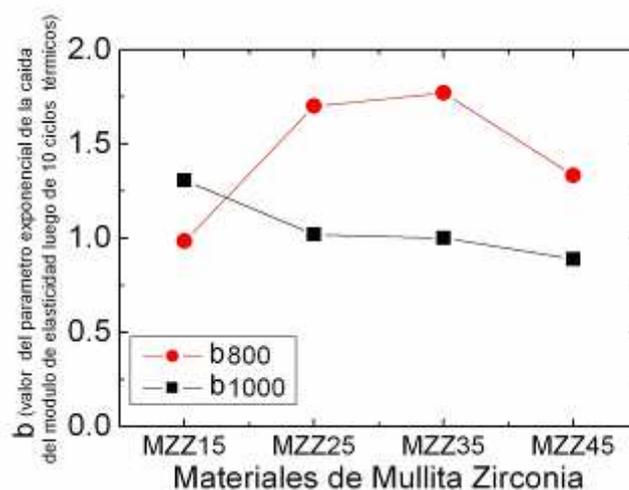


Figura 12.15: Parámetros experimentales  $b$  de la resistencia a la fatiga térmica de los compositos Mullita Zirconia Zircón a  $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  y  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$  (parámetro exponencial).

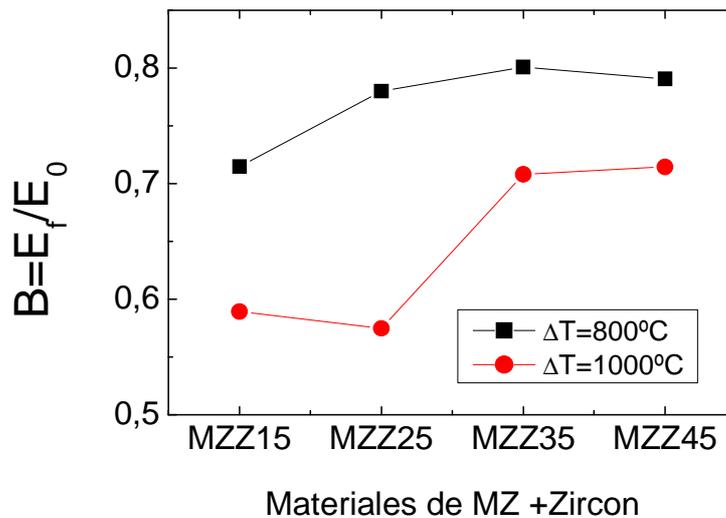


Figura 12.16: Parámetros experimentales  $B$  de la resistencia a la fatiga térmica de los composites Mullita Zirconia Zircón a  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  y  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  (valor de saturación de la relación  $E/E_0$ )

### 12.3.3 Parámetros teóricos de resistencia al choque térmico

Tabla 12.5: Valores de los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico de los materiales de Mullita Zirconia Zircón.

	$R = (\Delta T_c)$	$R''' \text{ (MPa}^{-1}\text{)}$	$R_{ST} \text{ (m}^{1/2}\cdot^\circ\text{C)}$	$a_t \text{ (\mu m)}$
<b>MZZ15</b>	95	21	2,18	164
<b>MZZ25</b>	107	11	1,83	90
<b>MZZ35</b>	109	10	2,09	120
<b>MZZ45</b>	117	8	1,61	60

Los valores de los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico se muestran en la tabla 12.5. Como se deduce de las definiciones de los distintos parámetros (ver tabla 2.9), los resultados son contradictorios pues las predicciones se contraponen. Particularmente para este grupo de composites se concluye, del análisis de los mismos, que:

**ATE (R):** Predice satisfactoriamente que la RCT de los cerámicos a base de Mullita Zirconia Zircón preparados con Mullita Zirconia y harinas de Zircón como materias primas, poseen una buena resistencia al choque térmico y que es levemente mejorada cuanto más Zircón hay en la composición inicial.

**ABE (R''')**: Predice erróneamente una tendencia contraria a la estimada por ATE o sea, que la RCT de los cerámicos empeorará gradualmente con la incorporación de más Zircón en la composición inicial.

**TUH (R<sub>ST</sub>):** Predice que los materiales ricos en Zircón tendrán una peor performance frente a cambios bruscos de temperatura.

Por último, al graficar los valores de los parámetros experimentales de resistencia al choque térmico en función del valor del parámetro teórico (R) de resistencia al choque térmico (Figura 12.17) se observa que éste predice adecuadamente el comportamiento experimental

tanto frente al choque térmico como frente a la fatiga térmica para esta familia de materiales. (Mullita Zirconia Zircón)

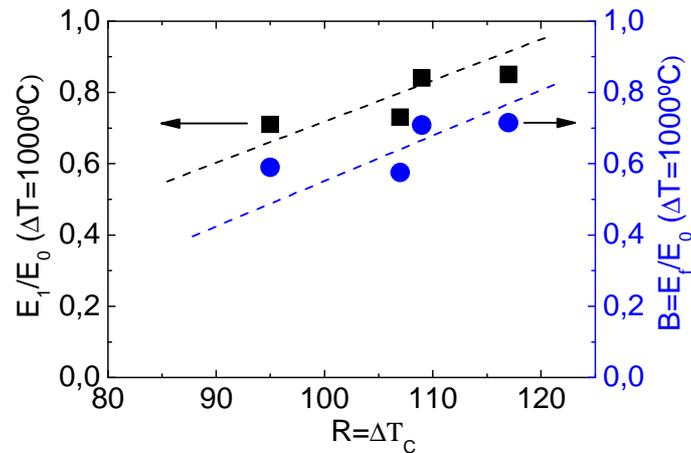


Figura 12.17: Correlación entre la resistencia al choque térmico y el valor del parámetro teórico de resistencia al choque térmico de la aproximación termoelástica.

#### 12.4 Conclusiones Parciales:

- Se han podido elaborar materiales compuestos densos del sistema Mullita Zirconia Zircón por la ruta elegida, con una matriz de Mullita y granos de Zircón y Zirconia dispersos.
- Se los ha caracterizado con respecto a sus propiedades estructurales, texturales, mecánicas y de fractura.
- Se ha encontrado una clara tendencia de las propiedades mecánicas con la composición de los materiales compuestos, no así con las propiedades de fractura de los materiales estudiados.
- Cuando la proporción de Zircón es menor al 25 % p/p su descomposición térmica durante el tratamiento térmico principal es total. En cambio cuando su proporción es mayor, la descomposición es parcial y alrededor del 15 % p/p del material.
- No se observan cantidades importantes de Zirconia tetragonal en los materiales obtenidos. Por lo cual se puede descartar el mecanismo de refuerzo por transformación (TT) en esta familia de composites.
- Se evaluó experimentalmente la RCT y la RFT de cerámicos densos compuestos de Mullita Zirconia Zircón obtenidos por colado en moldes de yeso en un amplio rango de composiciones. Todos los materiales estudiados mostraron una muy buena resistencia frente al choque térmico y un comportamiento de cerámicos refractarios frágiles.
- Se modelaron tanto la RCT como la RFT con funciones empíricas con muy buenos ajustes entre experiencia y teoría.
- Todos los materiales estudiados presentaron un  $\Delta T_c$  de entre  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ . Este parámetro no es adecuado para diferenciar el comportamiento frente al choque térmico de estos materiales.
- Tanto la RCT como la RFT mejoraron levemente con el mayor agregado de Zircón en la composición inicial.
- Se correlacionó el comportamiento experimental con el predicho a partir de diversos modelos de resistencia al choque térmico de materiales cerámicos frágiles.
- El comportamiento experimental reprodujo fielmente el comportamiento predicho por el modelo basado en un modelo termoelástico.

## Capítulo 13

**Propiedades y comportamiento frente al choque térmico de composites. Mullita – Zirconia – Zircón, rango completo de composiciones y configuraciones microestructurales.**

### 13.1 Introducción:

El presente capítulo de la tesis es importante ya aquí se mostrarán los resultados de la serie completa de los materiales compuestos del sistema Mullita Zirconia Zircón obtenidos a partir de la mezcla binaria de las dos materias primas principales: Zircón y granos de Mullita Zirconia electrofundida. Esto nos permitirá evaluar cuán amplios son los resultados obtenidos y si existen tendencias transversales en el comportamiento de este tipo de materiales, los cuales, sabemos son complejos e intervienen varios mecanismos que modifican sus propiedades mecánicas y de fractura.

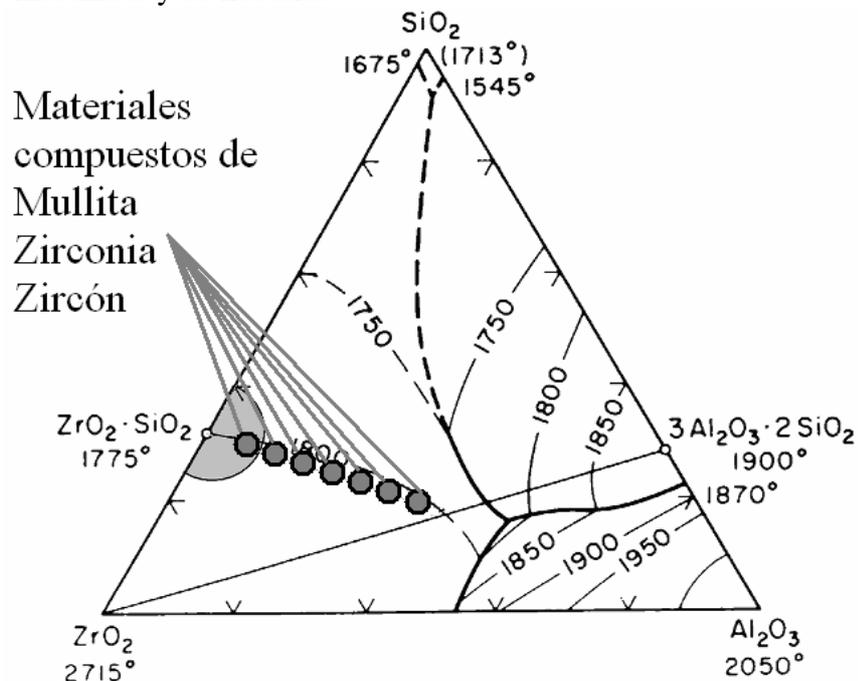


Figura 13.1: Ubicación de los composites de Mullita Zirconia Zircón en el diagrama de equilibrio.

De manera que con sólo dos materias primas se han obtenido una gran variedad de composites con configuraciones microestructurales diferentes. Por un lado, los materiales en los cuales la fase continua es el Zircón y por otro lado los materiales en los cuales la Mullita representa la fase continua. En todos los casos la otra fase discreta, se encuentra distribuída de manera homogénea junto con granos de Zirconia dispersos en el material, estos provienen por un lado de una de las materias primas (MZ) y de la disociación térmica del Zircón.

La dimensión de los granos de partida, como se mencionó en el capítulo 3 es del orden de los 2  $\mu\text{m}$ . Como el proceso elegido es el de la sinterización directa de los granos, es de esperar que la dimensión característica de la microestructura sea de ese orden en todo el rango estudiado.

En este capítulo se combinaron los resultados de los capítulos 9 y 12. Muchos de estos ya han sido presentados así que simplemente se los mencionará y referenciará. De esta manera se generalizarán las tendencias que se han encontrado en la caracterización textural, microestructural, cristaloquímica, mecánica y en el comportamiento frente a la fractura.

Seguido se mostrarán las tendencias experimentales en lo que respecta al comportamiento frente al choque térmico y la fatiga térmica de esta serie de materiales.

Por último, se calcularon los valores de los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico (capítulo 2), y se los comparó con los parámetros experimentales (capítulo 5).

Los materiales fueron denominados MZZX donde X es el % p/p de Zircón que fue mezclado inicialmente con la Mullita Zirconia. En un diagrama ternario de estas tres fases los materiales estudiados se encontrarían en los puntos graficados en la figura 13.1. La figura 13.2 muestra la composición inicial de cada uno de los materiales de la serie.

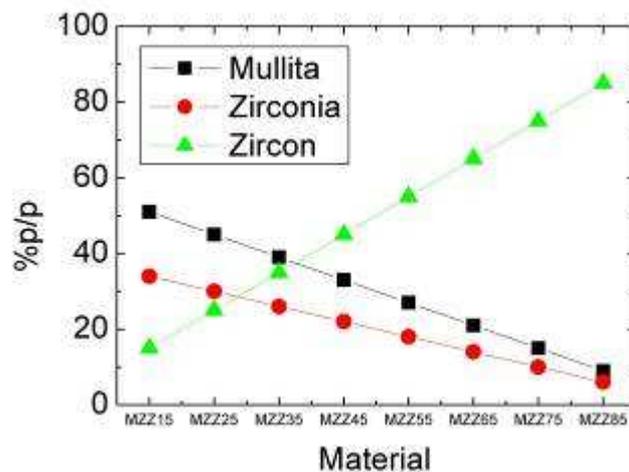


Figura 13.2: Composición inicial de los materiales de la serie.

## 13.2 Resultados y discusión

### 13.2.1 Caracterización textural

La medida más directa que mejor representa el nivel alcanzado de sinterización es la densidad relativa de los materiales evaluada por el método de absorción de agua. En la figura 13.3 se muestra en función de la cantidad de Zircón en la mezcla inicial del composite: su densidad aparente, su densidad teórica y la fracción de densidad teórica alcanzada.

Se observa un cambio gradual en la densidad del composite cuanto mayor es la proporción del Zircón en la composición, concordante con el hecho que la densidad de esta materia prima

es mayor que la de la MZ (4,56 g/cm<sup>3</sup> y 3,71 g/cm<sup>3</sup> respectivamente). Se observa que el grado de sinterización es el mismo en todos los materiales salvo en el material de Zircón puro, en el cual la densidad alcanzada es levemente menor. (Densidades: Mullita =3,13 g/cm<sup>3</sup>, Zirconia=5,89 g/cm<sup>3</sup>, Zircón=4,56 g/cm<sup>3</sup>) Este último hecho se comprobó además por observaciones MEB de las microestructuras (figura 7.3).

La densidad teórica se estimó a partir de la siguiente expresión (ecuación 13.1), donde  $D_i$  y  $V_i$  son la densidad y la fracción volumétrica de cada fase presente.

$$D_{Teorico} = \sum D_i \cdot V_i \quad (13.1)$$

La fracción volumétrica ( $V_i$ ) es calculada a partir de las densidades ( $D_i$ ) y de las fracciones másicas ( $M_i$ ) evaluadas a partir de las composiciones provistas por los fabricantes de cada materia prima.

$$V_i = \frac{D_i / M_i}{\sum D_i / M_i} \quad (13.2)$$

El cambio gradual de densidad final muestra que las condiciones de procesamiento elegidas, es decir la sinterización directa, produjo materiales comparables en términos de grado de sinterización en esta serie de materiales, y de esta manera poder evitar su influencia en las propiedades y comportamientos posteriormente evaluados y correlacionados. Esto permite atribuir directamente los cambios observados en estos últimos (por ejemplo propiedades mecánicas) a fases presentes en cada material.

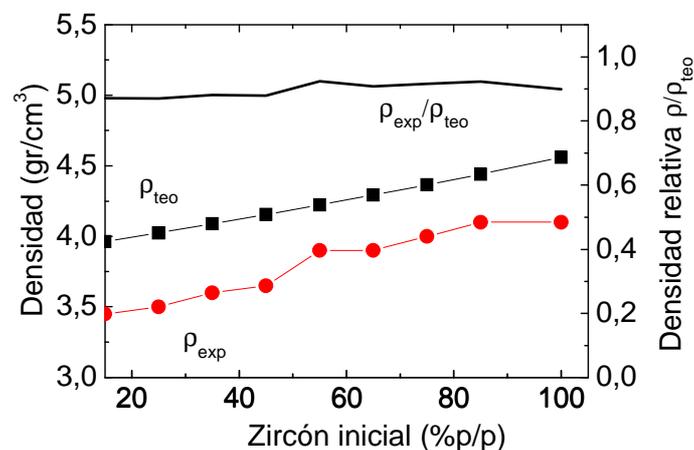


Figura13.3: Densidades de los composites del sistema Mullita Zirconia Zircón.

### 13.2.2 Fases cristalinas

Las fases cristalinas fueron identificadas por DRX y cuantificadas por el método de Rietveld. Los difractogramas completos de estos materiales fueron mostrados en capítulos anteriores (figuras 10.3 y 12.4) y todos los materiales de la serie son graficados en la figura 13.4, donde se observa que las fases mayoritarias en todos los casos son la Mullita, la Zirconia monoclinica y el Zircón; salvo en los materiales MZZ15 y MZZ25 donde no se observan los picos de difracción del silicato de zirconio. Las figuras 13.4-13.6 son detalles de los difractogramas de las figuras 10.3 y 12.4 superpuestas en los cuales se evidencian los cambios

graduales de cada una de las fases presentes. En la figura 13.4 se ve el cambio de Zircón, en la 13.5 el incremento de la cantidad de Mullita en la composición de los composites y por último, en la figura 13.6 se evidencian los incrementos de la Zirconia monoclinica y la presencia en todos los casos de la Zirconia tetragonal, en una pequeña proporción menor al 1% p/p.

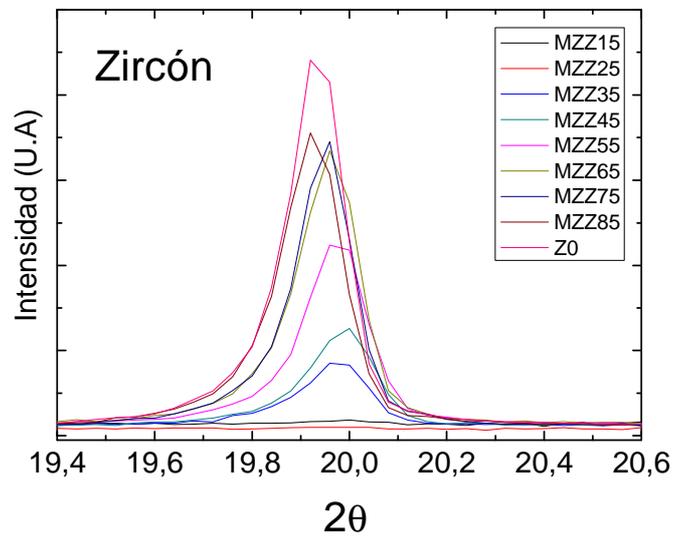


Figura 13.4: Diffractogramas de los composites del sistema Mullita Zirconia Zircón. (Detalle I)

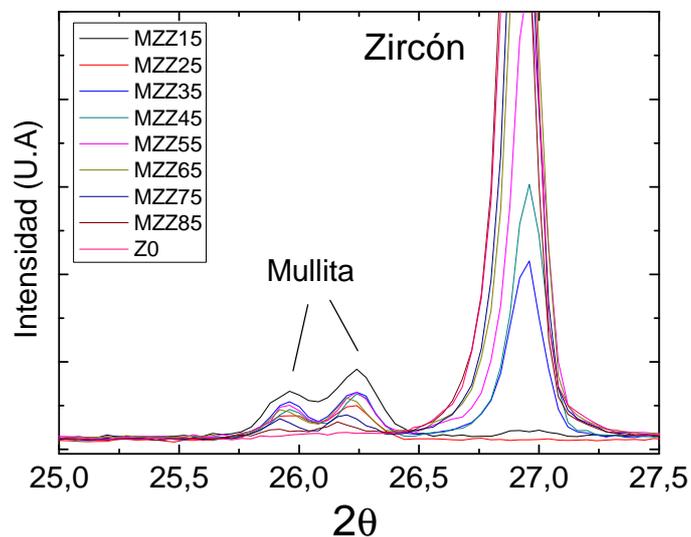


Figura 13.5: Diffractogramas de los composites del sistema Mullita Zirconia Zircón. (Detalle II)

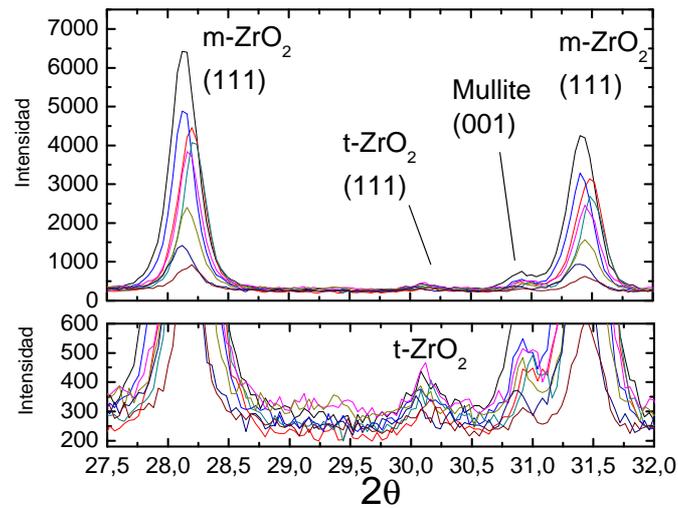


Figura 13.6: Difractogramas de los composites del sistema Mullita Zirconia Zircón. (Detalle III)

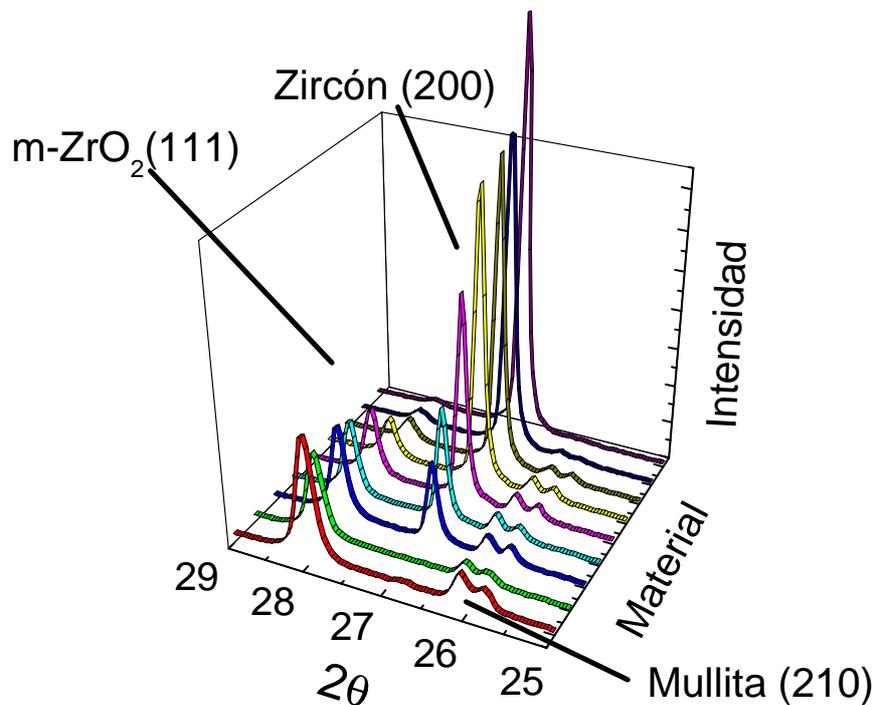


Figura 13.7: Difractogramas de los composites del sistema Mullita Zirconia Zircón (3D).

La figura 13.7 muestra, en un gráfico con tres ejes, los difractogramas de la serie de materiales estudiados para ángulos entre  $25^\circ$  y  $29^\circ$ , allí se observan picos característicos de cada una de las fases presentes en los composites y sus cambios graduales en intensidad que están asociados a sus cambios en proporción. Existen métodos semicuantitativos basados en el cálculo de las áreas de los picos pero éstos no son aplicables a las tres fases de manera simultánea. Las fases de los materiales fueron cuantificadas por el método de Rietveld que permite cuantificar las tres fases simultáneamente a partir de la refinación iterativa de los difractogramas, y las iniciales fueron calculadas a partir de la información suministrada por los proveedores de las materias primas. En la figura 13.8 se compara estas dos últimas: se

observan claras diferencias entre las composiciones iniciales y las que resultaron luego de la sinterización (finales). Como se mencionó anteriormente la presencia de impurezas y segundas fases favorecen la disociación del Zircón de acuerdo con la siguiente reacción:



En la figura 13.9 se muestra el porcentaje de Zircón disociado de los composites en función de la cantidad de la segunda materia prima (MZ) de la composición inicial.

Cuanto mas diluido se encuentra el Zircón en el composite mas se disocia, incluso cuando se encuentra por debajo del 25 % p/p su disociación es total, mientras que cuando éste se encuentra por encima del 55 % p/p la disociación es menor al 5%. Esto podría estar asociado a la superficie de contacto entre los granos de Zircón y las fases restantes.

Cuando el contenido de Zircón es bajo, como el mezclado de los polvos se realiza por vía húmeda, se puede decir que todas las partículas de Zircón están en contacto con las otras fases (Mullita y Zirconia), esto favorece la descomposición del silicato ya que ocurre de manera superficial, cuando el contenido de Zircón es elevado, esta condición deja de cumplirse, y los granos de Zircón estan en contacto entre si.

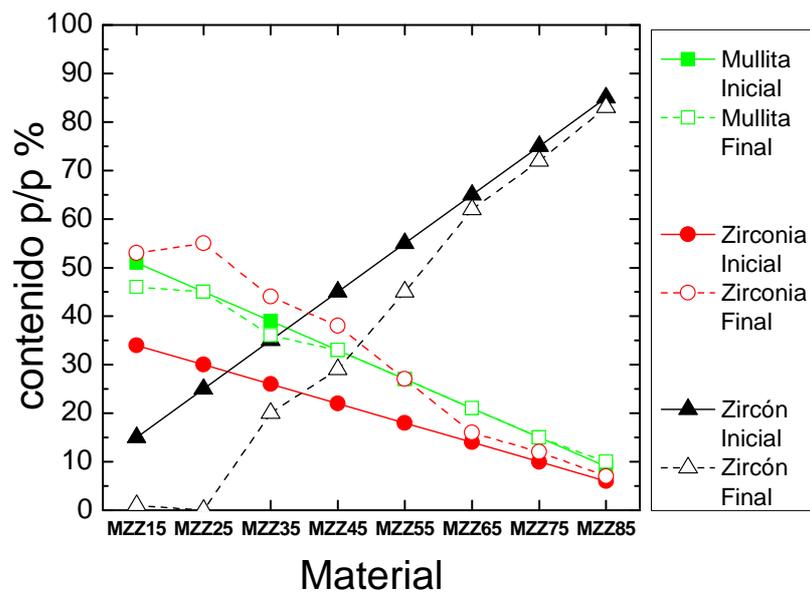


Figura 13.8: Composiciones iniciales y finales de las fases de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

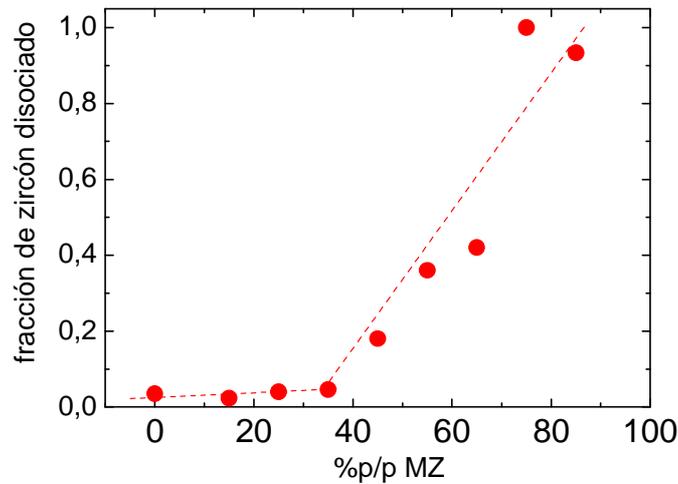


Figura 13.9: Fracción de Zircón disociado en función de la proporción de Mullita Zirconia en la composición.

### 13.2.3 Dilatometría

El coeficiente de dilatación térmica (entre 20 y 1000°C) de todos los materiales se encuentra entre 4,5 y 5,2 ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). En la figura 13.10 se muestran las curvas dilatométricas en este rango de temperatura de algunos de los materiales estudiados.

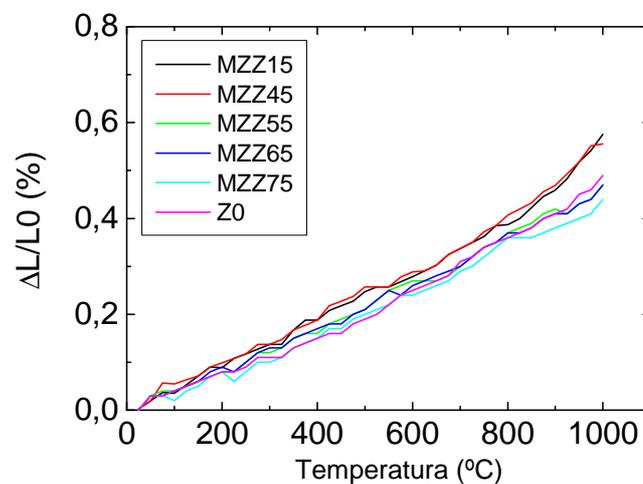


Figura 13.10: Dilatación térmica de los materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón.

La figura 13.11 muestra el coeficiente de expansión térmica lineal teórico (hasta 1000°C) de los composites de Mullita Zirconia Zircón, en función del contenido de Zirconia y experimental. El primero estimado a partir de la ecuación 13.3 y los valores de los coeficientes de materiales procesados a partir de cada una de las fases se muestran en la tabla 13.1.

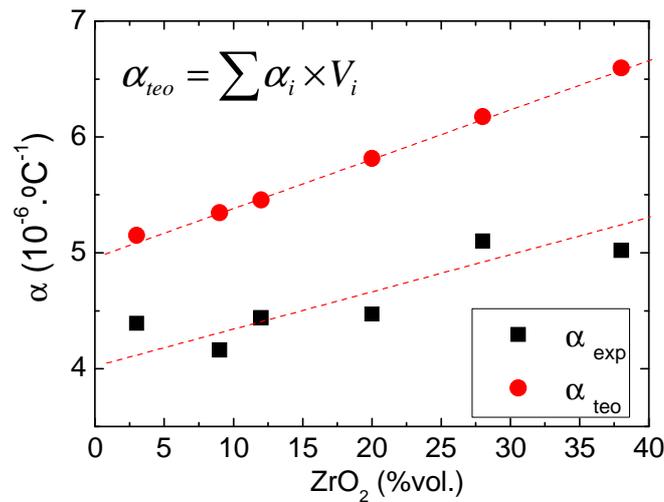


Figura 13.11: Coeficiente de expansión térmica lineal (hasta 1000°C) de los composites de Mullita Zirconia Zircón, en función del contenido de Zirconia.

Tabla 13.1: coeficientes de expansión lineal de cada una de las fases

Material	$\alpha$ ( $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )
Mullita	5,3
Zircón	4,5
Zirconia	10

$$\alpha_{teo} = \sum \alpha_i \times V_i \quad (13.3)$$

La figura 13.11 muestra que el cambio es prácticamente lineal: cuanto mayor contenido de Zirconia, mayor será el coeficiente de dilatación térmica entre 20° y 1000°C.

Como los coeficientes de expansión de la Mullita y el Zircón no difieren notablemente (tabla 13.1) un comportamiento lineal del coeficiente de expansión del composite con el contenido de Zirconia es esperable en el rango estudiado. Este hecho es claro si se expande la ecuación 13.3 y se considera  $\alpha_{mullita} \approx \alpha_{zircón}$  y que  $1 = V_{zirconia} + V_{zircón} + V_{mullita}$ , por lo que es fácil encontrar la siguiente expresión teórica del coeficiente de expansión lineal con la fracción volumétrica de Zirconia.

$$\alpha_{teo} = \alpha_{mullita} + V_{zirconia} (\alpha_{zirconia} - \alpha_{mullita}) \quad (13.4)$$

El hecho que tengan todos estos composites la misma dilatación global no significa que no existan diferencias desde el punto de vista local, en realidad la diferencia de dilatación entre un grano y sus vecinos puede generar microgrietas, las cuales han demostrado en muchos casos ser beneficiosas para aumentar la resistencia al choque térmico.

Los resultados de la regresión lineal para ambos grupos de datos (teóricos y experimentales) son expresados en forma de ecuación de la recta (ecuaciones 13.5 y 13.6).

$$\alpha_{exp} = 4,13 + 0,0251 \times V_{zirconia} \quad (13.5)$$

$$\alpha_{teo} = 4,98 + 0,0422 \times V_{zirconia} \quad (13.6)$$

Los parámetros de bondad de los ajustes son 0.86 y 0.998 respectivamente, demostrando que

la linealidad es correcta para los valores teóricos y apenas alcanzada para los valores experimentales.

La diferencia entre la evaluación experimental y la estimación teórica puede ser explicada por la presencia de porosidad, el tamaño y distribución de los granos junto con las microgrietas desarrolladas debido a la transformación martensítica de la Zirconia monoclinica y a la diferencia local de coeficientes de expansión entre la Zirconia y las otras dos fases. Todos estos defectos reducen la dilatación de los composites y fueron observados mediante el análisis microestructural realizado por microscopia electrónica de barrido y las propiedades mecánicas. La menor pendiente experimental (ecuación 13.5) comparada con la teórica (ecuación 13.6) también demuestra que el efecto del contenido de Zirconia no es solo por la diferencia entre coeficientes.

Es bien sabido que los materiales que poseen Zirconia monoclinica en suficiente cantidad presentan un comportamiento del tipo histéresis en sus curvas dilatométricas, pues la transformación martensítica de monoclinica a tetragonal tiene un cambio de volumen asociado entre el 3 y 5%.

La observación dilatométrica de los composites cerámicos conteniendo  $ZrO_2$  es importante pues indica el real comportamiento de estos materiales en los ciclos de calentamiento-enfriamiento, como función de las sucesivas contracciones expansiones a las que se vera sujeto durante su real servicio.

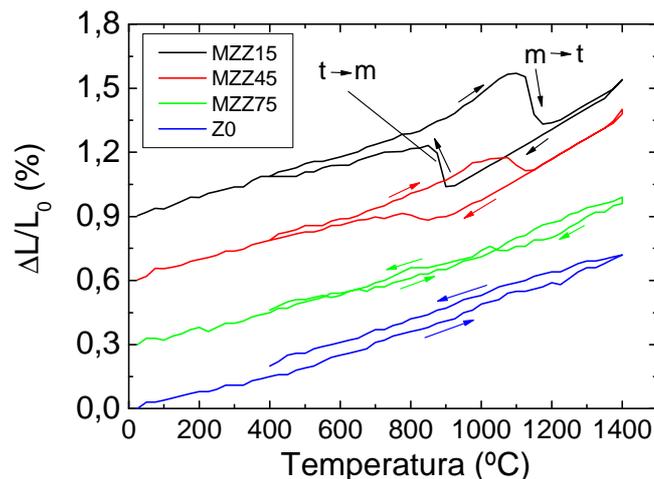


Figura13.12: Curvas dilatométricas de los materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón.

En la figura 13.12 se muestran superpuestas y desplazadas algunas de las curvas dilatométricas reversibles (20°C-1400°C-400°C), donde se observa claramente que los materiales con mayor cantidad de MZ en su composición original presentan un cambio de volumen (contracción) que comienza cerca de los 1100°C en el calentamiento y en cambio en el enfriamiento (expansión) recién inicia alrededor de los 900°C. Los valores de las características del comportamiento se muestran en la tabla 13.2.

Cuanto mayor es el contenido de Mullita Zirconia las transformaciones (m-t y t-m) ocurren a mayor temperatura (respectivamente) y son de mayor magnitud. Luego del tratamiento térmico no se observa un cambio notable del volumen debido al crecimiento de grietas después de la histéresis. Puede que las grietas no sean lo suficientemente grandes como para ser observadas por la dilatometría.

Tabla 13.2: Características del comportamiento dilatométrico de los composites.

Material	Expansión máxima antes de la contracción		Contracción debido a la transformación		Expansión a 1400°C	Cambio lineal a 400°C (semiciclo de enfriamiento)
	(%)	T (°C)	(%)	T (°C)		
MZZ15	0,67	1100	0,24	1175	0,64	0
MZZ45	0,58	1075	0,06	1125	0,80	0
MZZ55	0,47	1000	0,01	1125	0,66	-0,03
MZZ65	0,47	1000	≤0,01	1075	0,66	-0,05
MZZ75	-	-	-	-	0,69	0,01
Z0	-	-	-	-	0,72	0,05

La dimensión del ciclo de histéresis estará directamente relacionada con la cantidad de Zirconia en el material y fue calculada a partir de la diferencia entre las áreas bajo las curvas (calentamiento y enfriamiento) de las curvas dilatométricas correspondientes. También estará relacionada con el número de microgrietas desarrolladas durante el procesamiento.

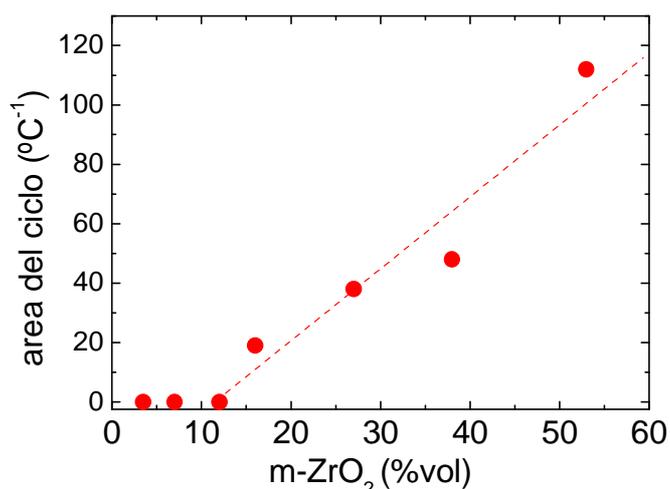


Figura 13.13: Área del ciclo de histéresis de las curvas dilatométricas de los materiales de Mullita Zirconia Zircón en función del contenido m-ZrO<sub>2</sub> en el material.

En la figura 13.13 se grafica el área del ciclo en función de la cantidad de Zirconia monoclínica presente en el material donde se observa una clara correlación a partir de un contenido de 15% de Zirconia. Por debajo de esa proporción, la curva dilatométrica no presenta el ciclo de histéresis, no porque los granos no sufran la transformación sino porque la matriz cerámica correspondiente absorbe las tensiones térmicas debidas al cambio de volumen local asociado.

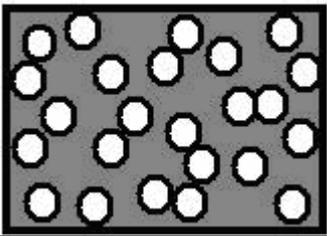
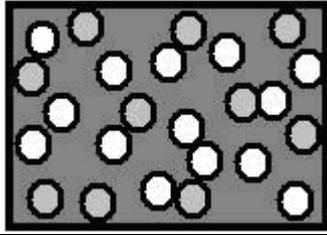
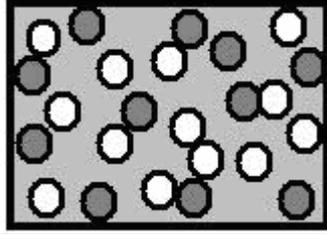
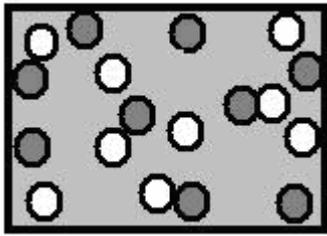
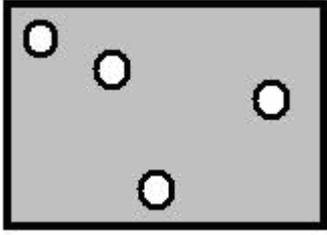
### 13.2.4 Microestructura.

Como se mencionó anteriormente, la caracterización microestructural de los materiales se realizó mediante micrográfias obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (MEB)

secundado con EDAX, para identificar la composición química de cada una de las fases y fueron analizadas en los capítulos 10 y 12.

El rango estudiado, como muestra la tabla 13.3, comprende materiales con dos tipos de configuraciones microestructurales. Por un lado, los materiales donde el Zircón comprende la fase continua, que actúa como matriz y por otro los materiales con baja proporción de Zircón en los cuales la fase continua es la Mullita proveniente de la Mullita Zirconia, donde los granos de Zircón y la Baddeleyita ( $m\text{-ZrO}_2$ ) forman las fases dispersas. Esquemáticamente se describen estas configuraciones en la tabla 13.3.

Tabla 13.3: Configuraciones microestructurales de los compositos estudiados.

Microestructura	Material	Matriz	Fases dispersas	Figura
	MZZ15	Mullita	Zirconia	11.8
	MZZ25			12.8
	MZZ35	Mullita	Zircón y Zirconia	12.8
	MZZ45			12.8
	MZZ55	Zircón	Mullita y Zirconia	10.10
	MZZ65			10.9
	MZZ75	Zircón	Mullita y Zirconia	10.8
	MZZ85			10.7
	Z0	Zircón	Zirconia (pequeña proporción)	7.2
				

### 13.2.5 Propiedades mecánicas ( $\sigma_f$ y E)

La resistencia mecánica ( $\sigma_f$ ) de los composites fue evaluada mediante el ensayo de flexión en tres puntos. La figura 13.14 muestra su dependencia con la cantidad de Mullita Zirconia en la composición inicial del composite donde se observa un máximo en el composite con un 45% p/p de MZ.

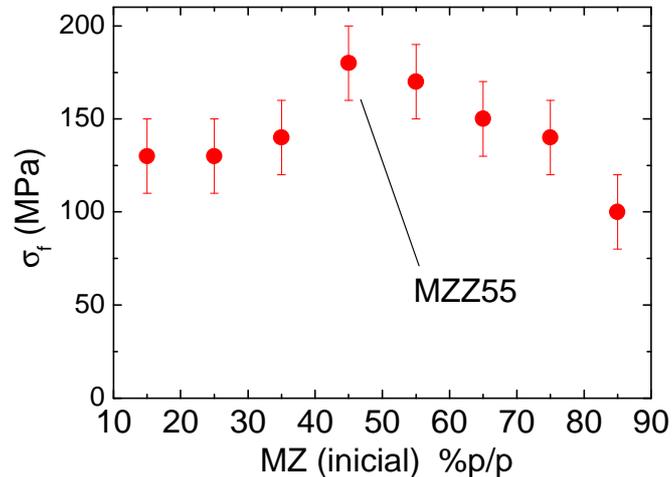


Figura 13.14: Resistencia mecánica a la flexión ( $\sigma_f$ ) de los composites de Mullita Zirconia Zircón en función de la composición inicial.

La figura 13.15 muestra  $\sigma_f$  en función de la cantidad de cada una de las fases mayoritarias de los composites evaluada por el método de Rietveld. En este caso, las tres graficas muestran un máximo entre el 30% y el 40% p/p de cada una de las fases, evidenciando que el material que tenga a las tres fases en igual composición es el que tendrá mayor resistencia mecánica para estos composites de Mullita Zirconia Zircón.

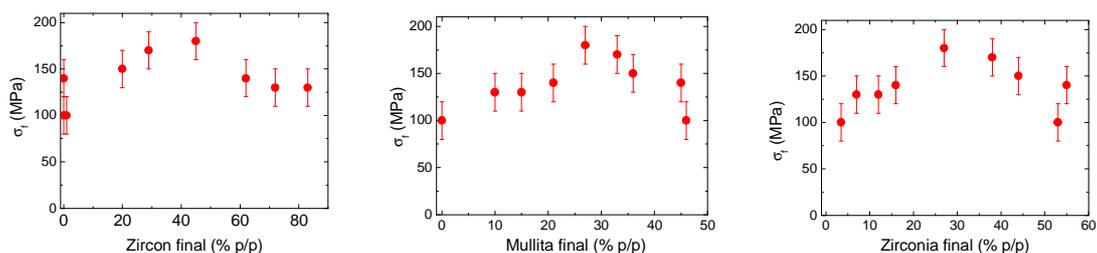


Figura 13.15: Resistencia mecánica a la flexión ( $\sigma_f$ ) de los composites de Mullita Zirconia Zircón en función de la composición final de las fases cristalinas presentes.

La segunda propiedad mecánica evaluada es el módulo de elasticidad dinámico (E), y fue evaluado por el método de excitación por impulso. La figura 13.16 muestra la clara relación entre los valores de E con la composición inicial de los composites: un cambio gradual en la composición tiene como consecuencia un cambio gradual en esta propiedad.

Se estimó el valor del módulo de elasticidad de los composites mediante la ecuación 13.7 donde  $E_i$  y  $V_i$  son el módulo de elasticidad y la fracción en volumen de cada una de las fases.

En la figura 13.16 se muestra dicho valor en función de la composición (en peso). Ambos módulos decrecen casi linealmente con el contenido de MZ. El ajuste lineal arrojó como resultado las ecuaciones 13.8 y 13.9.

$$E_{teo} = \sum (E_i \cdot V_i) \quad (13.7)$$

$$E_{teo} = 243,94 - 0,518MZ \quad (13.8)$$

$$E = 233,54 - 1,08MZ \quad (13.9)$$

Donde E es el Módulo de elasticidad y MZ es el % p/p de Mullita Zirconia en la composición inicial. La densificación alcanzada para los composites es similar en todos los casos. La diferencia entre E y  $E_{teo}$  puede ser atribuida a la porosidad, y la diferencia en las pendientes (doble) demuestra que la influencia de las nuevas fases no solo es la inherente a la elasticidad de las mismas sino que cuanto mayor es la proporción de MZ se desarrollan un mayor número de defectos como las microgrietas debidas a la transformación de la  $ZrO_2$ .

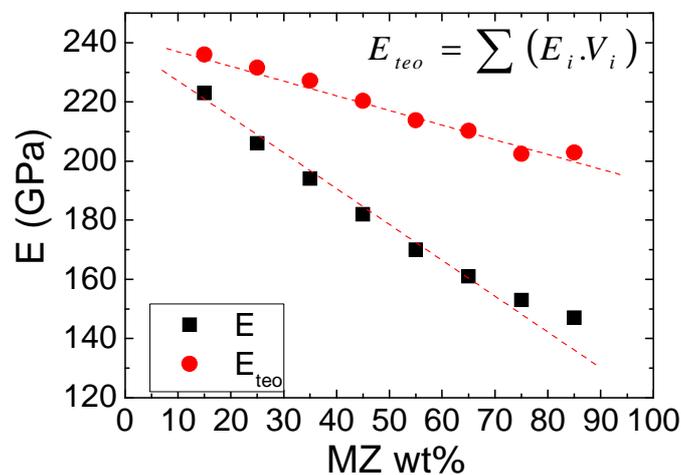


Figura 13.16: Módulo de elasticidad de los composites Mullita Zirconia Zircón.

Por otro lado, la figura 13.17 muestra la correlación entre el Módulo de elasticidad y el contenido de fases cristalinas finales en el material. Además, con la expresión encontrada (ecuación 13.9) se puede estimar la elasticidad de un material de Zircón puro con el mismo grado de sinterización en 233 GPa.

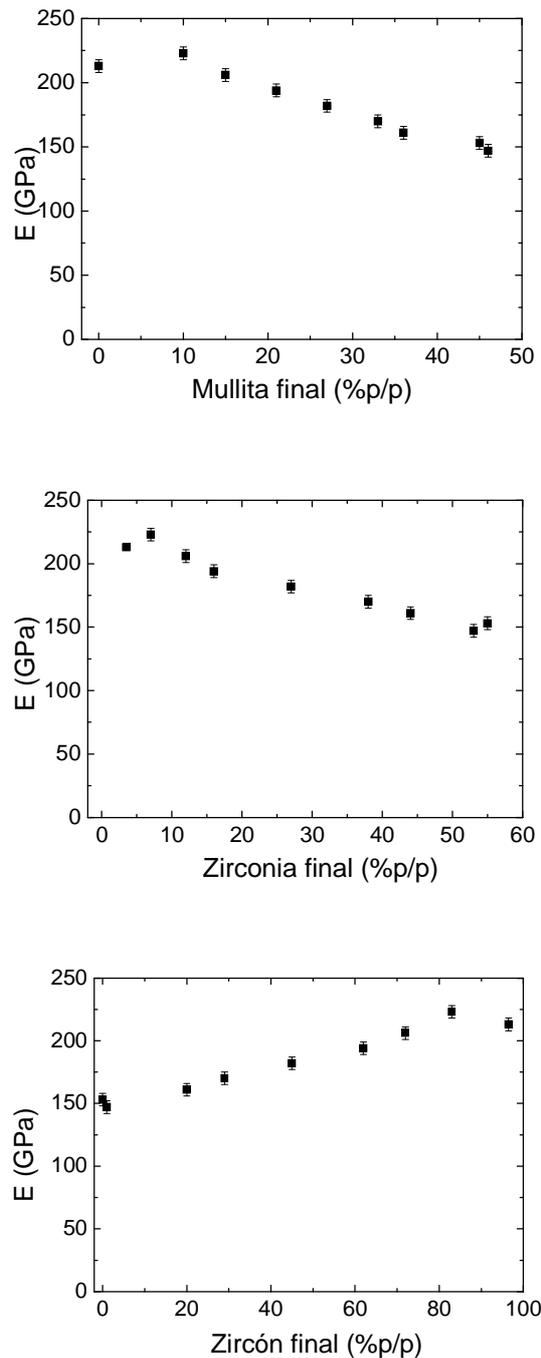


Figura 13.17: Módulo de elasticidad de los composites Mullita Zirconia Zircón en función de la cantidad de cada una de las fases cristalinas finales.

### 13.2.6 Tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) y energía de iniciación de fractura ( $\gamma_{NBT}$ ).

La tenacidad y la energía de iniciación fueron evaluadas por el método de la entalla (capítulo 3): los valores obtenidos son comparables a los de materiales similares [Hamidouche 2003] y fueron ajustados con la cantidad de MZ en la composición inicial (MZ, % p/p), tal cual se grafica en la figura 13.18; encontrándose una tendencia lineal (ecuación 13.10) demostrando que un cambio gradual en la composición está asociado a un cambio gradual de las propiedades de fractura del material.

$$K_{IC} = 1,73 + 0,0117.MZ \quad (13.10)$$

La energía de iniciación de los materiales fue estimada a partir de la tenacidad y el módulo de elasticidad dinámico de los compositos a través la ecuación (2.5):

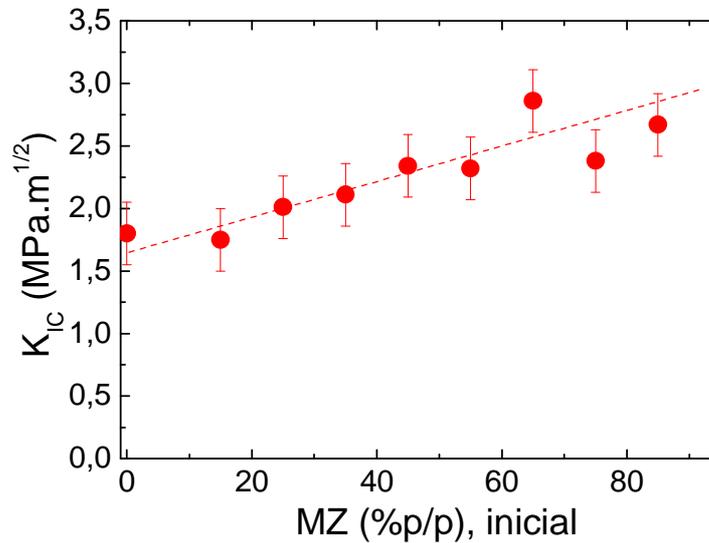


Figura 13.18: Tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) de los compositos.

La energía de iniciación equivale a la energía necesaria para generar un metro cuadrado de superficie de grieta en un material. Como era de esperar esta propiedad estará correlacionada con las proporciones de cada una de las materias primas. Los valores obtenidos fueron ajustados con la cantidad de MZ en la composición inicial obteniéndose la siguiente ecuación lineal (ecuación 13.11), demostrando nuevamente que un cambio gradual en la composición está asociado a un cambio gradual de las propiedades de fractura del material.

$$\gamma_{NBT} = 5,25 + 0,219.MZ \quad (13.11)$$

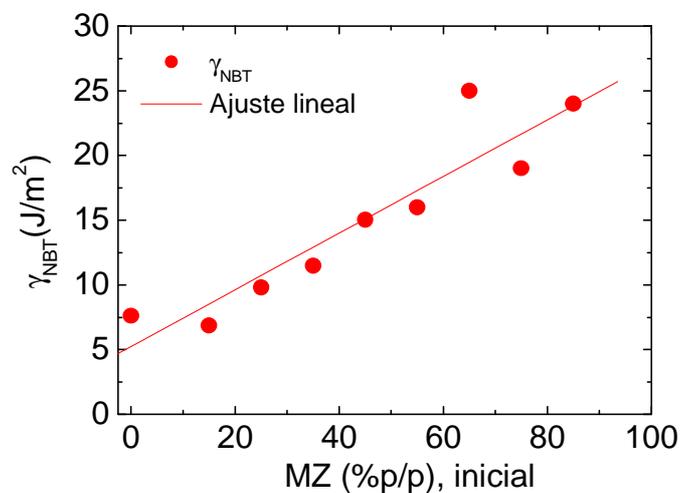


Figura 13.19: Energía de iniciación ( $\gamma_{NBT}$ ) de los compositos.

### 13.2.7 Aumento de la tenacidad de los materiales (“toughening”)

Como se mencionó anteriormente, incorporando partículas de Zirconia a una matriz cerámica, se logra un aumento importante de la tenacidad y son varios los mecanismos que intervienen: transformación martensítica, efecto de las microgrietas (“*microcracking*”), puenteo y deflexión de grietas, por nombrar algunos. Cual o cuales de estos mecanismos opera en cada material puede depender de varias variables, como: rigidez de la matriz, tamaño de la partícula de Zirconia, composición química, temperatura resistencia mecánica, etc.

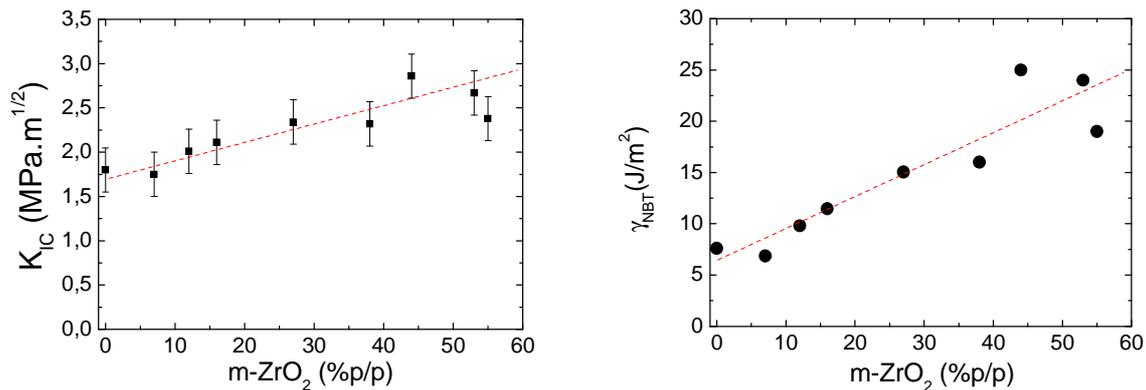


Figura 13.20: Tenacidad ( $K_{IC}$ ) y energía de iniciación ( $\gamma_{NBT}$ ) de los composites de Mullita Zirconia Zircón en función de la cantidad de Zirconia monoclinica.

En la figura 13.20 se grafica la tenacidad y la energía de iniciación en función de la cantidad final de m-ZrO<sub>2</sub> en el composite. Queda claro que estas propiedades dependen linealmente con las proporciones de las fases cristalinas presentes, en particular con la Zirconia, según las ecuaciones 13.12 y 13.13. (Z= m-ZrO<sub>2</sub> % p/p).

$$K_{IC} = 0.179 + 0.016.Z \quad (13.12)$$

$$\gamma_{NBT} = 6.16 + 0.31.Z \quad (13.13)$$

## 13.3 Comportamiento frente al choque térmico de composites Mullita Zirconia Zircón, rango completo.

### 13.3.1 Resistencia al choque térmico (RCT)

En la figura 13.21 se observa el valor de la caída del Módulo de elasticidad ( $E/E_0$ ) para probetas con choques térmicos de severidad creciente (mayor  $\Delta T$ ). El primer análisis de esta figura nos dice que el comportamiento de todos los materiales compuestos estudiados en este capítulo frente a la severidad del choque térmico es similar, ya que el material no se degrada si la severidad del choque térmico se encuentra por debajo de un determinado valor y a partir de ese punto ( $\Delta T_C$ ) el daño de la microestructura debido a las tensiones térmicas aumenta gradualmente.

A continuación, en la figura 13.22, se grafican los rangos de valores en los que cae  $\Delta T_C$  de los composites de Mullita Zirconia Zircón en función de la cantidad de Mullita Zirconia en la composición inicial. Este último, es un parámetro experimental clásico de resistencia al choque térmico de materiales cerámicos frágiles y claramente evidencia que cuanto mayor es

la proporción de MZ mejor es la RCT del material. Sin embargo no puede diferenciar entre los comportamientos de materiales de composiciones similares. Un segundo parámetro comúnmente evaluado es simplemente la degradación del material luego de un choque térmico de 1000°C medida a partir de la caída del módulo de elasticidad  $E$ . Es por eso que en la figura 13.23 se grafica el valor de  $E_1/E_0$  ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ) en función de la composición de los compositos, donde se ve claramente un máximo alrededor de los 55 % p/p de MZ en la composición. El resultado de este parámetro difiere del anterior, del cual se concluye que el rango de  $\Delta T_C$  es entre 200 °C y 400°C para los materiales con alto contenido de Zircón y entre 400 °C y 600 °C para los materiales con alto contenido de MZ.

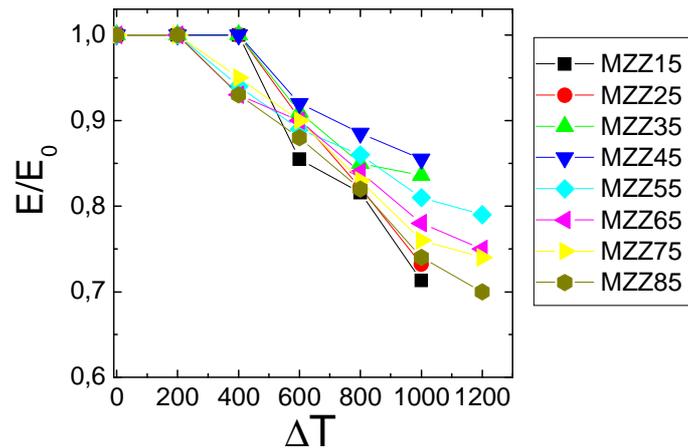


Figura 13.21: RCT de los compositos del sistema Mullita Zirconia Zircón.

Como se mencionó en el capítulo 5, se calcularon nuevos parámetros experimentales del comportamiento frente al choque térmico, que solo tienen un valor comparativo, y no significan nada por si solos ya que están fuertemente ligados a las condiciones del ensayo. En el caso de la RCT el parámetro  $a$  proveniente del ajuste de la curva de evolución de la caída del Módulo de elasticidad ( $E/E_0$ ) con la severidad de los ciclos térmicos ( $\Delta T$ ) caracterizará dicho comportamiento. Las curvas ajustadas se muestran en la figura 13.24, y el valor de la pendiente  $a$  (ecuación 5.2) de los compositos se muestra en la figura 13.25. Según este parámetro, la RCT presenta una máximo (mínimo de  $a$ ) en el material MZZ55. Nuevamente esto demuestra que los materiales con las tres fases en similares proporciones presentan la mejor RCT, y que les corresponde el menor valor de  $a$ .

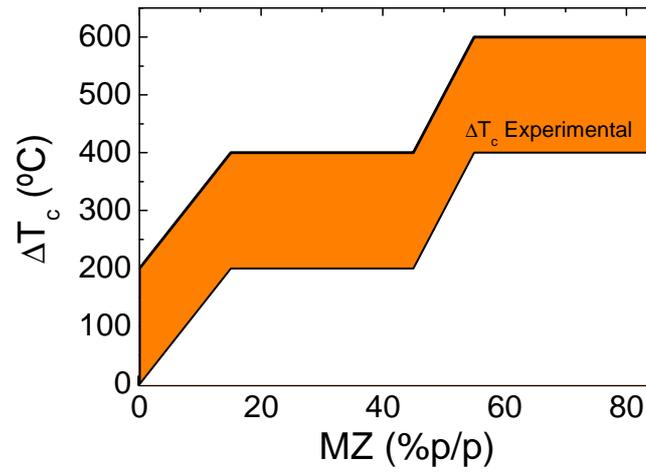


Figura 13.22:  $\Delta T_c$  de los composites de Mullita Zirconia Zircón

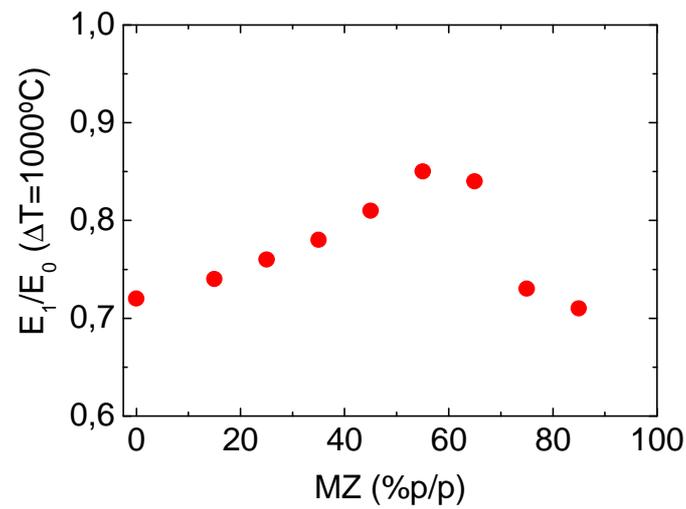


Figura 13.23: Caída del módulo de elasticidad,  $E_1/E_0$  ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ), en función de la composición de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

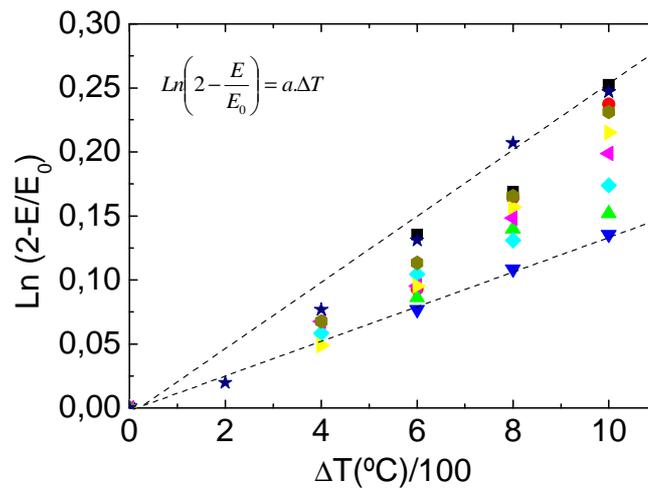


Figura 13.24: RCT de los compositos de Mullita Zirconia Zircón para obtener el parámetro  $a$  de RCT para cada composito.

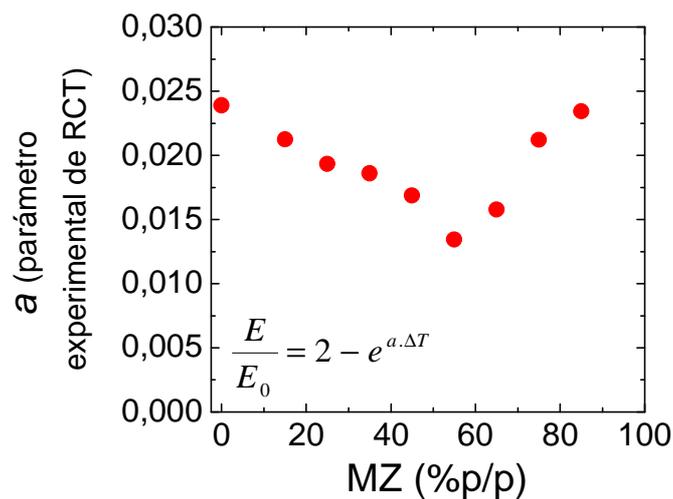


Figura 13.25: Parámetro experimental  $a$  de RCT en función de la composición.

### 13.3.2 Resistencia a la fatiga térmica (RFT):

La evaluación experimental de este comportamiento se realizó de la manera descrita en el capítulo 5. Las figuras 13.26 y 13.27 muestran la variación de la relación  $E/E_0$  en función del número ( $N$ ) de choques térmicos de  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  y  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  para las distintas composiciones. Se observa una reducción significativa de  $E/E_0$  después de los dos o tres ciclos, indicando que la microestructura se degrada de manera importante. Con el aumento del número de ciclos térmicos, el módulo de elasticidad permanece casi constante evidenciando que no hubo mayores propagaciones de las grietas ya existentes ni formaciones de grietas nuevas, concordante con los resultados de estudios anteriores.

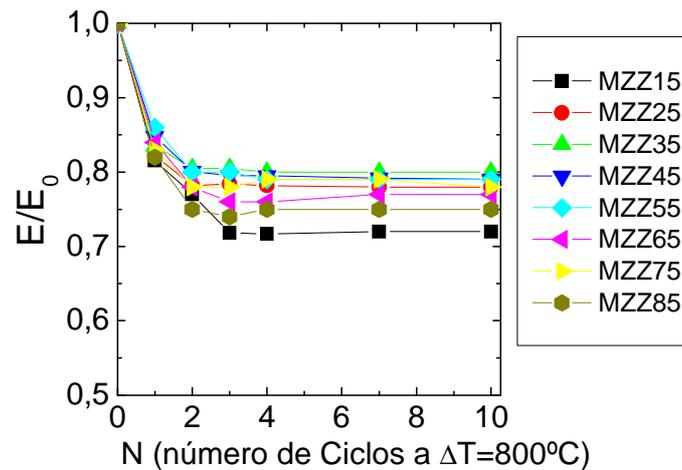


Figura 13.26: RFT de los composites de Mullita Zirconia Zircón ( $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ ).

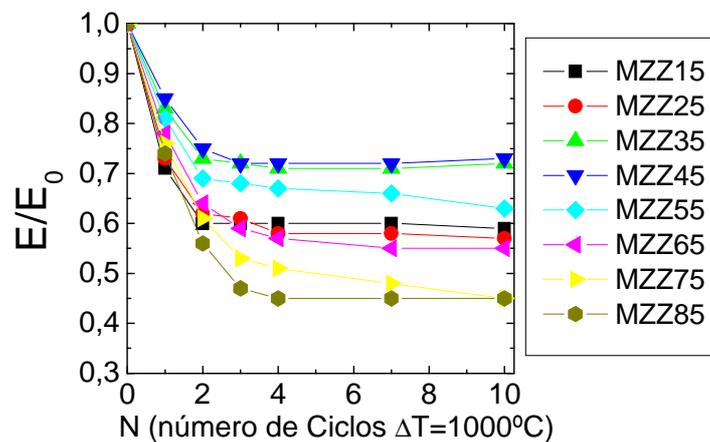


Figura 13.27: RFT de los composites de Mullita Zirconia Zircón ( $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ ).

Debido a lo dificultoso de comparar este número de curvas cualitativamente, la caracterización de este comportamiento se realizó calculando el valor de los parámetros experimentales de la resistencia a la fatiga térmica ( $b$  y  $B$ ) para los ensayos realizados con las diferencias de temperatura elegidas ( $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$  y  $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ ) (capítulo 5). Cabe destacar que el parámetro  $B$  es el valor final de la relación  $E/E_0$  es decir  $E_f/E_0$ . La correlación de los parámetros obtenidos mediante dicho ajuste con las composición de los materiales se grafica en las figuras 13.28 y 13.29.

Se podría decir que  $B=E_f/E_0$  (el valor asintótico o saturación) está asociado a la resistencia a la propagación de las grietas y  $b$  (coeficiente exponencial) está asociado a la resistencia a la iniciación de las grietas.

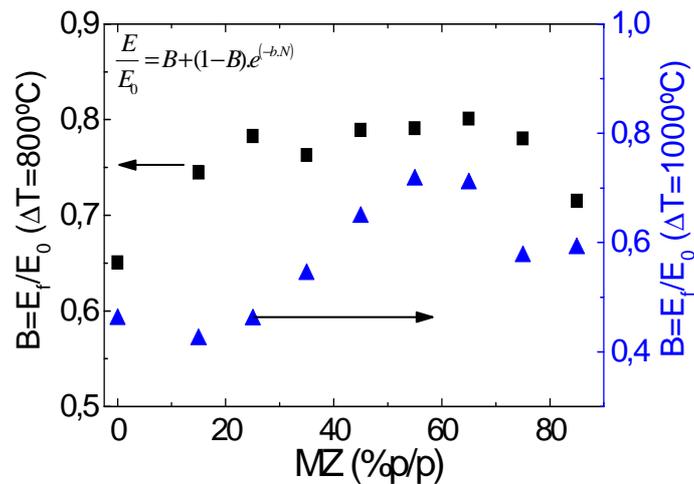


Figura 13.28:  $B=E_f/E_0$ ; Parámetro experimental de RFT (saturación) de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

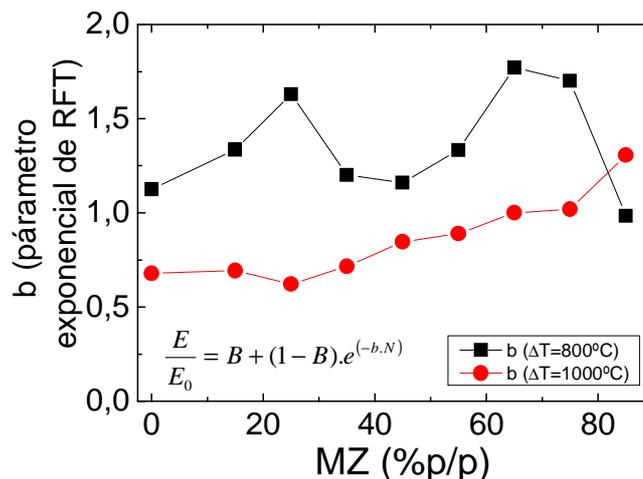


Figura 13.29: Parámetro exponencial experimental de RFT ( $b$ ) de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

En lo que respecta al primer parámetro ( $B=E_f/E_0$ ), en forma general los composites ternarios con proporciones comparables de las tres fases poseen mejor RFT. En particular cuando los ciclos son más severos ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ) la diferencia es más importante y los materiales MZZ45 y MZZ35 presentan la mejor RFT siendo el valor de saturación alcanzado de 70 % del valor del módulo de elasticidad del material original. Cabe destacar que estos mismos materiales son los que presentaron una mejor performance frente a un solo ciclo es decir una mejor RCT.

Los valores del segundo parámetro de RFT ( $b$ ) evaluados a las dos temperaturas estudiadas son diferentes. En tratamientos más severos ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ) el cambio, es gradual, cuanto mayor es la proporción de Mullita Zirconia en la composición original mayor es el valor de  $b$  y el material es más resistente a la iniciación de las grietas. En cambio para los ensayos realizados con un  $\Delta T=800^\circ\text{C}$  (lejos de la transformación de la  $m\text{-ZrO}_2$ ) el parámetro  $b$  presenta dos máximos bien definidos en 25% y un 65% p/p de MZ, los dos coincidentes con los materiales en los cuales hay una matriz cerámica bien definida con una importante cantidad de partículas dispersas de las segundas fases.

El valle central (figura 13.29) coincide con la zona donde no existe una matriz cerámica bien definida, es decir las tres fases son igual de importantes. Estas composiciones también habían presentado buenas RCT.

### 13.3.4 Parámetros teóricos de RCT

Como se deduce de las expresiones de los parámetros teóricos descritos en el capítulo 2, los resultados son contradictorios y sus valores se correlacionan con la composición de los composites en las figuras 13.30 y 13.31.

Cada uno de los tres modelos estudiados dió el siguiente resultado:

**ATE ( $R$ ):** Predice que la RCT de los composites con composiciones en las cuales las tres fases se encuentran en similar proporción tendrían una mejor RCT, lo cual se corresponde con el comportamiento experimental. (Figura 13.30)

**ABE ( $R''$ ):** Predice erróneamente un mejor comportamiento para los composites con una fase mayoritaria (extremos de la figura 13.30) y que los materiales con igual proporción de las tres fases tendrían la menor RCT.

**TUH ( $R_{ST}$ ):** Predice un cambio gradual, cuanto mayor sea la proporción de MZ en el composite mejor sería el comportamiento frente a cambios bruscos de temperatura en todo el rango de los composites de Mullita Zirconia Zircón. Esto no se corresponde con la experiencia.

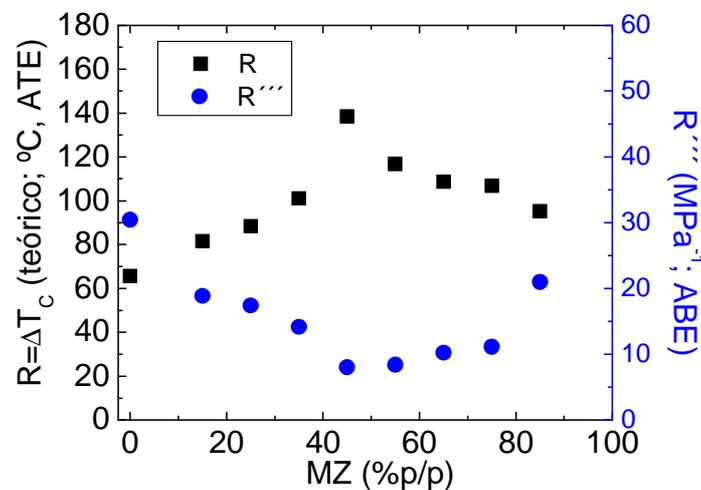


Figura 13.30: Parámetros teóricos de RCT de los composites de Mullita Zirconia Zircón ( $R$  y  $R''$ )

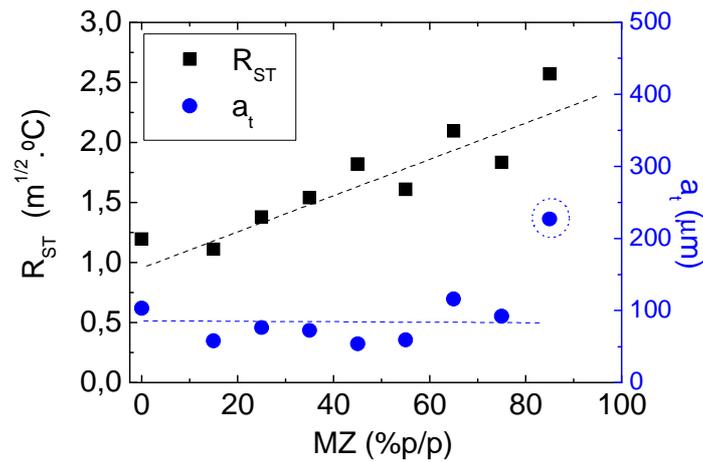


Figura 13.31: Parámetros teóricos de RCT de los composites de Mullita Zirconia Zircón ( $R_{ST}$  y  $a_t$ )

En la figura 13.32, gráficamente, se evidencia el hecho que la teoría termoelástica (ATE) predice satisfactoriamente la RCT y la RFT de los composites de Mullita Zirconia Zircón al graficar los parámetros experimentales de RCT y RFT versus el valor del parámetro R a partir de las propiedades mecánicas evaluadas a los mismos materiales.

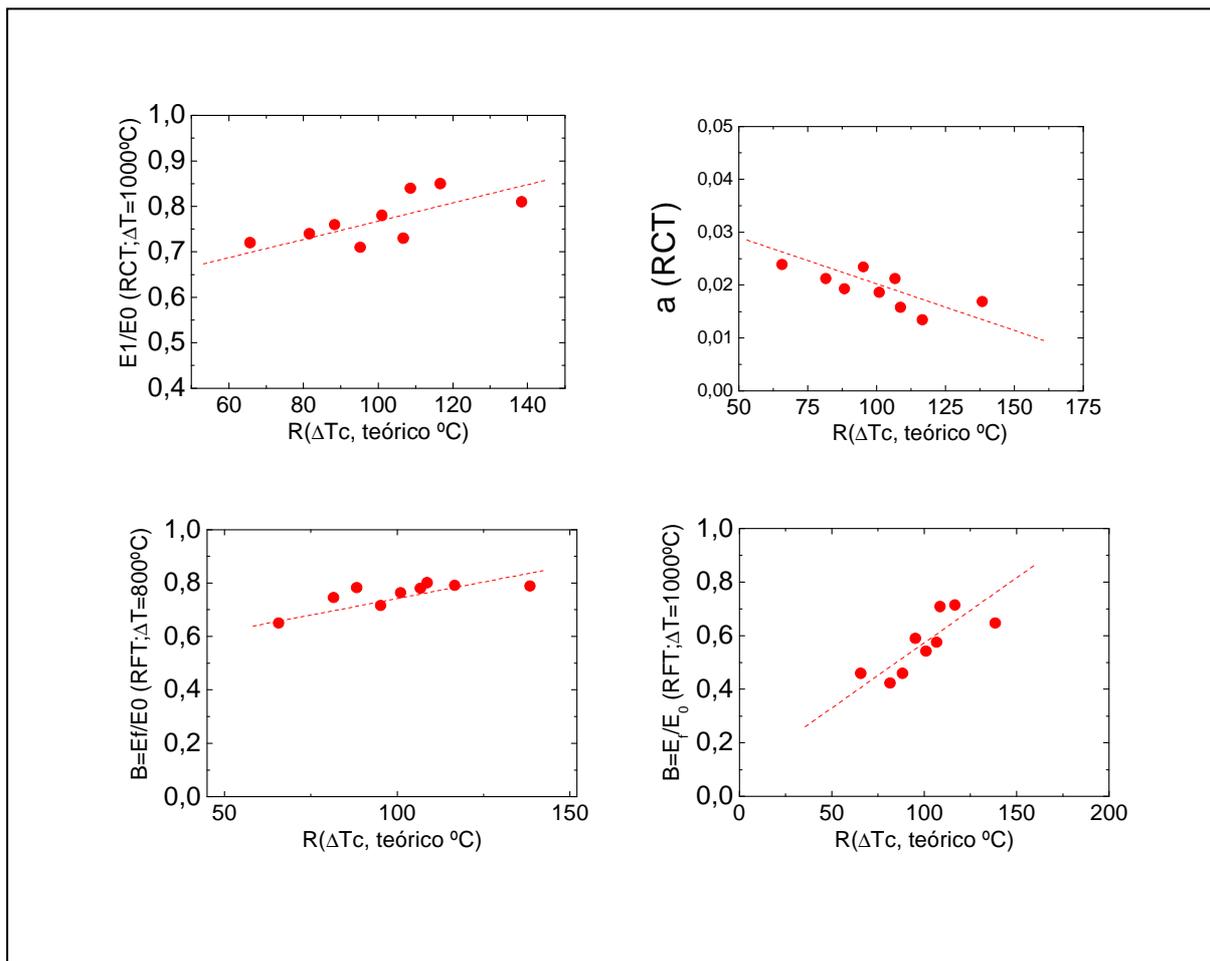


Figura 13.32: Parámetros experimentales de RCT y RFT en función del valor del parámetro teórico R para los composites de Mullita Zirconia Zircón.

### 13.4 Conclusiones Parciales

- Se prepararon una serie completa de compositos de Mullita Zirconia Zircón, a partir de solo dos materias primas (MZ electrofundida y harinas de Zircón), demostrando además que la primera es una vía satisfactoria para incorporar Zirconia en este tipo de compositos.
- El grado de sinterización de los compositos obtenidos es muy similar a pesar de la diferencia en composición.
- Se encontró que el Zircón en los compositos se disocia térmicamente. La descomposición es baja si el Zircón es la fase mayoritaria, pero a partir de concentraciones menores al 45% esta disociación es mayor cuanto mayor es la proporción de las otras fases, llegando a ser total si su proporción inicial es menor de 25%, incorporando más Zirconia en el composito. Este hecho está relacionado con que hay más superficie del Zircón en contacto con las segundas fases en donde se facilita la descomposición.
- La cantidad de Zirconia tetragonal en los compositos es menor al 1% en todos los casos.
- El coeficiente de dilatación térmica (hasta 1000°C) de todos los compositos crece linealmente con el contenido de Zirconia. El efecto de la Zirconia en el comportamiento dilatométrico fue ampliamente estudiado: por un lado aumenta el coeficiente de expansión térmica de los compositos pues el coeficiente de la Zirconia casi duplica al del Zircón y la Mullita, asimismo se observó una desviación negativa de la regla de las fases con la Zirconia, la cual evidencia el desarrollo de defectos o grietas debidas a la transformación martensítica de la Zirconia durante el procesamiento.
- Los materiales con más de 10% p/p de Zirconia presentan un ciclo de histéresis en la curva dilatométrica asociado a la transformación martensítica (m-t) de la Zirconia. Se correlacionó también el área de dicho ciclo con la cantidad de Zirconia en el composito encontrándose un comportamiento lineal a partir del umbral mencionado.
- El amplio rango de composiciones utilizado permitió estudiar diferentes configuraciones microestructurales con compositos con dos matrices diferentes (Zircón y Mullita) con partículas dispersas, así como materiales sin una matriz continua bien definida.
- Como era esperable para la sinterización directa, en todos los casos la dimensión de la microestructura fue del orden del diámetro promedio de las materias primas utilizadas (2-5  $\mu\text{m}$ ) y en consecuencia el tamaño de los defectos son de ese mismo orden.
- Se caracterizó a los compositos con respecto a sus propiedades texturales, mecánicas y de fractura.
- Se ha encontrado una clara tendencia de las propiedades mecánicas con la composición de los materiales compuestos y con las fases cristalinas finales en los compositos. En particular, los compositos con mayor cantidad de Zirconia en su composición poseen una mayor tenacidad y una mayor energía de iniciación de fractura, pudiendo estar asociado a diversos mecanismos de "Toughening".
- Se evaluó experimentalmente la RCT y la RFT por un método basado en una técnica no destructiva.
- Todos los materiales estudiados mostraron una muy buena resistencia frente al choque térmico y un comportamiento de cerámicos refractarios frágiles (capítulo 2).
- Se modelaron tanto la RCT como la RFT con funciones empíricas con muy buenos ajustes entre experiencia y teoría.
- Todos los materiales estudiados presentaron una  $\Delta T_C$  comprendido entre 400°C y 600°C por lo que este parámetro no es adecuado para diferenciar el comportamiento frente al choque térmico de estos materiales.
- El cálculo de los parametros experimentales de RCT y RFT se verificó que los compositos con similares proporciones de las tres fases presentaron la mejor RCT y RFT.

- El comportamiento experimental reprodujo fielmente el comportamiento predicho por el modelo basado en un modelo termoelástico, que es el utilizado para materiales en los cuales la etapa limitante de la fractura es la nucleación de la grietas, concordante con el hecho que la longitud característica de todos los compositos ( $a_t$ ) es 20 veces mayor que la dimensión de la microestructura.



## **3<sup>ra</sup> Parte**

### **Correlaciones y tendencias**



## Capítulo 14

**Correlación entre: la composición, las propiedades, los parámetros experimentales (RCT y RFT), los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico, y los nuevos parámetros teóricos empíricos de resistencia al choque térmico.**

### 14.1 Introducción

Las propiedades y comportamientos de un material cerámico dependerán de varios factores, a saber: composición química y mineralógica, grado de sinterización, y sus defectos, como tamaño distribución de los granos, bordes de granos, poros, etc.

En el presente estudio se elaboraron un grupo de materiales pertenecientes al sistema  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$ , en particular compositos cuyas fases cristalinas principales son la Mullita, la Zirconia y el Zircón, logrando además que las microestructuras de los mismos fueran comparables, ya que el grado de sinterización alcanzado fue el mismo en todos los casos, apoyados en que la granulometría de las materias primas es del mismo orden de magnitud. Sumado a que el procesamiento era a través de la sinterización directa, es decir con las menores transformaciones químicas posibles. Esto se logró parcialmente ya que ciertos materiales presentaron la disociación térmica del Zircón.

Uno de los objetivos del presente estudio era el de independizarnos de factores microestructurales y así poder encontrar las influencias de las composiciones químicas en las propiedades y comportamientos a estudiar.

En primer lugar, se presentarán en este capítulo las correlaciones entre las propiedades mecánicas ( $P_i$ ) de los materiales y la composición de los compositos, paraméricamente las composiciones se presentaron en términos de % p/p de MZ en la composición inicial y porcentajes de cada una de las fases (Mullita, Zirconia y Zircón) en los materiales evaluadas por el método de Rietveld. Es decir, se calcularon 4 parámetros o números relacionados con la composición ( $C_i$ ) y las propiedades mecánicas evaluadas fueron cuatro ( $\sigma_f$ ,  $E_0$ ,  $K_{IC}$  y  $\gamma_{NBT}$ ).

Como se mencionó en capítulo 2.3, se calcularon a partir de los valores de las propiedades mecánicas experimentales, los valores de los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico ( $R_i$ ) derivados de los distintos modelos de fractura térmica de materiales cerámicos frágiles,  $R$ ,  $R''$ ,  $R_{ST}$  y  $a_t$ .

En el capítulo 5 se describió el método de evaluación y caracterización del comportamiento frente al choque térmico utilizado mediante dos ensayos: uno para la RCT y otro para la RFT. De estos ensayos se calcularon varios parámetros experimentales ( $S_i$ ) de resistencia al choque térmico de los materiales estudiados.

En resumen, para cada material, se han calculado los siguientes parámetros, que se describen en la tabla 14.1. Seguidamente se mostraran por separado, los resultados más destacables de este análisis.

Tabla 14.1: Parámetros calculados y/o evaluados.

Parámetro	Descripción		Variables
$C_i$	Parámetros de la composición de los compositos		<ul style="list-style-type: none"> <li>• MZ (inicial; % p/p)</li> <li>• Zirconia (% p/p)</li> <li>• Zircón (% p/p)</li> <li>• Mullita (% p/p)</li> </ul>
$P_i$	propiedades mecánicas , y/o parámetros relacionados con las propiedades mecánicas de los compositos		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>E_0</math></li> <li>• <math>\sigma_f</math></li> <li>• <math>K_{IC}</math></li> <li>• <math>\gamma_{NBT}</math></li> <li>• <math>a_t</math></li> </ul>
$R_i$	Parámetros teóricos de RCT de los compositos		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>R</math></li> <li>• <math>R'''</math></li> <li>• <math>(Lc; R''''')</math></li> <li>• <math>R_{ST}</math></li> </ul>
$S_i$	Parámetros experimentales de resistencia al choque térmico.	<b>RCT</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Delta T_C</math></li> <li>• <math>E_l/E_0</math> (<math>\Delta T=1000^\circ C</math>)</li> <li>• <math>A</math> (pendiente)</li> <li>• <math>a</math></li> </ul>
		<b>RFT</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>B=E_f/E_0</math> (<math>\Delta T=800^\circ C</math>)</li> <li>• <math>b</math> (<math>\Delta T=800^\circ C</math>)</li> <li>• <math>B=E_f/E_0</math> (<math>\Delta T=1000^\circ C</math>)</li> <li>• <math>b</math> (<math>\Delta T=1000^\circ C</math>)</li> </ul>

Una vez calculados todos estos parámetros se buscaron las relaciones, si es que existen, entre estos grupos de parámetros. (Figura 14.1).

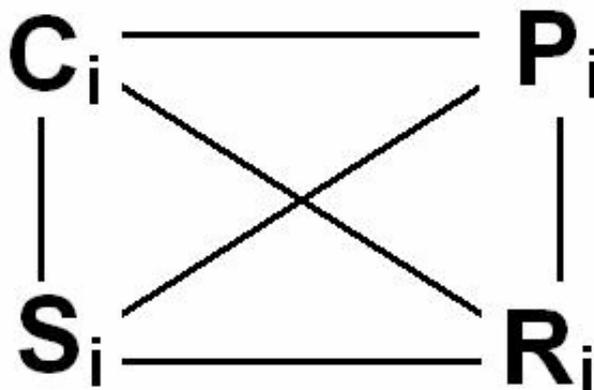


Figura 14.1: Esquema de relaciones entre los parámetros calculados.

## 14.2 Resultados de las correlaciones y nuevos parámetros empíricos de resistencia al choque térmico.

### 14.2.1 Correlación entre $C_i$ vs. $P_i$

La correlación entre los parámetros de composición ( $C_i$ ) y las propiedades mecánicas y de fractura ( $P_i$ ) de los compositos de Mullita Zirconia Zircón se muestran, en forma resumida, en la tabla 14.2, que fue confeccionada a partir de lo observado en las respectivas graficas (D.1-D.4) que se muestran en el apéndice D al final de la tesis.

Tabla 14.2: Correlaciones entre  $P_i$  y  $C_i$ . ( $C_i=f(P_i)$ )

<b><math>P_i</math></b>	<b><math>C_i</math></b>	<b>Correlación</b>	<b>Pendiente</b>
<b>E</b>	<b>Zi</b>	Lineal	Positiva
	<b>Zf</b>	Lineal	Positiva
	<b>Mf</b>	Lineal	Negativa
	<b>Bf</b>	Lineal	Negativa
<b><math>\sigma_f</math></b>	<b>Zi</b>	Sin correlación, los materiales con iguales proporciones de cada una de las fases presentaron mayor resistencia mecánica.	
	<b>Zf</b>		
	<b>Mf</b>		
	<b>Bf</b>		
<b><math>K_{IC}</math></b>	<b>Zi</b>	Lineal	Negativa
	<b>Zf</b>	Lineal	Negativa
	<b>Mf</b>	Lineal	Positiva
	<b>Bf</b>	Lineal	Positiva (dos grupos)
<b><math>\gamma_{NBT}</math></b>	<b>Zi</b>	Lineal	Negativa
	<b>Zf</b>	Lineal	Negativa
	<b>Mf</b>	Lineal	Positiva
	<b>Bf</b>	Lineal	Positiva (dos grupos)
Zi (Zircón inicial % p/p), Zf (Zircón final % p/p), Mf (Mullita final % p/p) y Bf (Zirconia final % p/p).			

Esto demuestra que no hay lugar a dudas de que el cambio gradual de la composición de los compositos de Mullita Zirconia Zircón estudiados cambia también gradualmente las propiedades mecánicas y de fractura, con la excepción de la resistencia a la flexión, la cual ha demostrado estar correlacionada con la configuración microestructural y no con la composición, ya que ha presentado los mayores valores para los compositos triples, en donde las tres fases son de igual importancia y ninguna es una fase continua.

### 14.2.2 Correlación entre $P_i$ vs. $R_i$

En segundo lugar, los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico, que han sido descritos extensamente en el capítulo 2.3, son definidos como relaciones funcionales entre las propiedades mecánicas, de fractura y de transporte energético de los materiales. En consecuencia la relación entre los  $P_i$  y los  $R_i$  no es más que su respectiva definición que se transcribe en la siguiente tabla (tabla 14.3).

Tabla 14.3: Relación entre los Ri y los Pi, definición de los parámetros de resistencia al choque térmico de materiales frágiles.

Teoría	Ri=f(Pi)
Criterio Termoelástico (ATE)	$R = \frac{\sigma_f (1 - \nu)}{E \cdot \alpha}$
	$R' = R \cdot k = \frac{k \cdot \sigma_f (1 - \nu)}{E \cdot \alpha}$
Criterio del balance energético (ABE)	$R'' = \frac{E}{\sigma_f^2 (1 - \nu)}$
	$R''' = \gamma_{ef} \cdot R'' = \frac{\gamma_{ef} \cdot E}{\sigma_f^2 (1 - \nu)}$
Criterio de la teoría unificada de Hasselman (TUH)	$R_{ST} = \sqrt{\frac{\gamma_{NBT}}{\alpha^2 E}}$

### 14.2.3 Correlación entre Ri vs. Ci

Nuevamente, todos los gráficos de correlación entre los parámetros de composición (Ci) y los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico (Ri) de los composites de Mullita Zirconia Zircón se muestran en el apéndice D, (en las figuras D.5-D.8). Como resultado al estudiar la correlación entre estos parámetros se encontraron las siguientes relaciones que se muestran en la tabla 14.3.

Teniendo en cuenta su definición (tabla 14.3) cada uno de los parámetros conducen a resultados contradictorios, al correlacionarlos con la composición de los composites este hecho se hace evidente en especial comparando R con R'''.

El valor de  $R_{ST}$  cambia gradualmente con  $\gamma_{NBT}$  y E de acuerdo con lo esperado según su definición (tabla 14.2). Los Ri donde en su respectiva definición se encuentra la resistencia mecánica, presentan un punto de inflexión, posiblemente, consecuencia del máximo presentado por  $\sigma_f$  descrito en la sección 14.1.

Ademas puesto que R se aplica para materiales donde la etapa limitante de la fractura debida al choque térmico es la iniciación y R''' se aplica donde de la propagación es la etapa limitante, esto junto con los resultados experimentales (capítulos 7 a 13) puede ser utilizado para obtener información sobre cual es la etapa limitante de la fractura térmica.

Tabla 14.4: Correlaciones entre Ri y Ci.

Ri	Ci	Correlación	Pendiente	Predicción
<b>R</b>	<b>Zi</b>	Todos los parámetros presentan un máximo para los materiales compositos triples, donde la proporción de las tres fases es similar.		Prediciendo que estos tendrían una mejor RCT
	<b>Zf</b>			
	<b>Mf</b>			
	<b>Bf</b>			
<b>R'''</b>	<b>Zi</b>	Todos los parámetros presentan un mínimo para los materiales compositos triples, donde la proporción de las tres fases es similar.		Prediciendo que estos tendrían una peor RCT.
	<b>Zf</b>			
	<b>Mf</b>			
	<b>Bf</b>			
<b>R<sub>ST</sub></b>	<b>Zi</b>	Lineal	Negativa	Según este modelo la RCT estará correlacionada directamente con la composición prediciendo una mejor performance para los materiales de Mullita Zirconia con respecto a los de una fase continua de Zircón.
	<b>Zf</b>	Lineal	Negativa	
	<b>Mf</b>	Lineal	Positiva	
	<b>Bf</b>	Lineal	Positiva (dos grupos)	
<b>a<sub>t</sub></b>	<b>Zi</b>	No se encontró correlación, todos los materiales presentan una a <sub>t</sub> del mismo orden salvo el material MZZ15 que posee una a <sub>t</sub> del doble		-
	<b>Zf</b>			
	<b>Mf</b>			
	<b>Bf</b>			

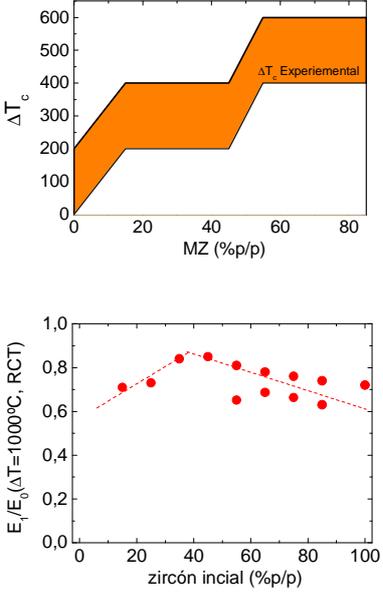
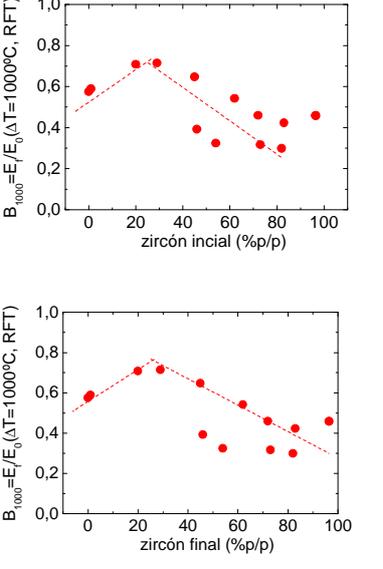
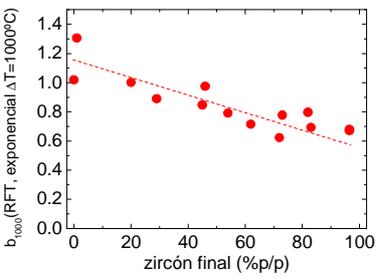
Zi (Zircón inicial % p/p), Zf (Zircón final % p/p), Mf (Mullita final % p/p) y Bf (Zirconia final % p/p).

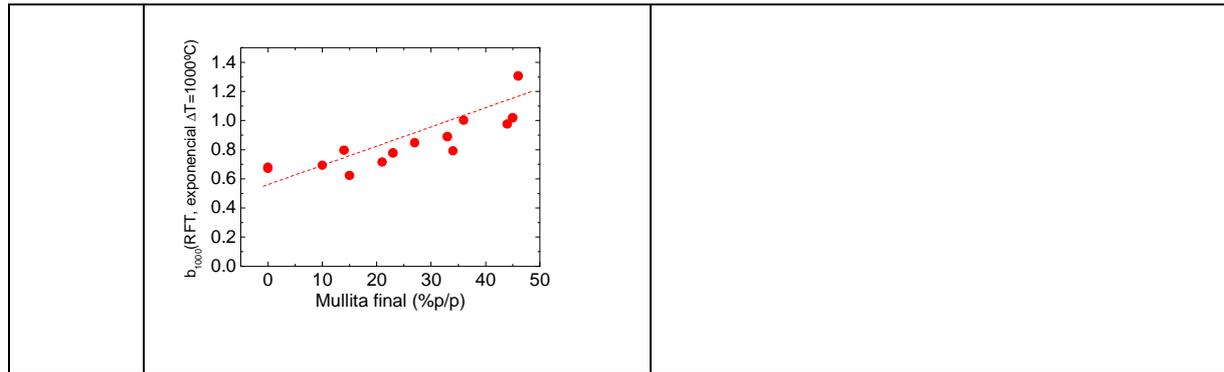
#### 14.2.4 Correlación entre Si vs. Ci

En general, para los materiales estudiados se graficaron los parámetros experimentales de resistencia al choque térmico (Si) en función de la composición a través de los parámetros de composición (Ci). Los primeros (Si) representan cuan buena fue la performance de los compositos frente a los ensayos de RCT y RFT llevados a cabo (capítulos 7-13). El presente análisis corrobora la relación entre los valores teóricos y experimentales del estudio del comportamiento frente al choque térmico. De los resultados presentados, se pudo concluir que el comportamiento frente al choque térmico de los compositos de Mullita Zirconia Zircón definitivamente esta correlacionado con su composición, mientras que la resistencia a la iniciación de fisuras de los materiales ( $\Delta T_c$ ) es menor mientras menor es la cantidad de Zircón. Los compositos triples en donde la proporción de cada una de las fases es comparable son los que presentan mejor resistencia a la propagación de las fisuras pues presentaron el mayor valor de saturación ( $E_f/E_0$ ) y una menor degradación luego de ser sometidos a un solo ciclo de  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  ( $E_1/E_0$   $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ).

Tabla 14.5: Parámetros experimentales del comportamiento frente al choque térmico, en

función de la composición de los compositos Mullita Zirconia Zircón.

<p><b>RCT</b></p>		<p>Cabe destacar que el gradiente crítico (<math>\Delta T_C</math>) fue un parámetro que solo se evaluó con una precisión de 200°C. Mientras que la <math>\Delta T_C</math> crece gradualmente con la composición de los compositos, la degradación luego de un choque de 1000°C (2° parámetro clásico de RCT) es mayor para los materiales con iguales proporciones de las tres fases (con mayor <math>\sigma_f</math>).</p>
<p><b>RFT</b></p>		<p>Los compositos triples, en donde no se puede definir una fase continua con claridad, son los materiales con mejor RFT.</p>
<p><b>RFT</b></p>		<p>El parámetro b, está asociado al mecanismo de fractura de los compositos y como se muestra en las figuras, cambia gradualmente con la composición de los mismos (al igual que E y <math>K_{IC}</math>). De todas maneras, esta correlación no se encontro tras el ensayo realizado a 800°C, evidenciando que este parámetro es mas débil y difícil de evaluar y/o generalizar.</p>



### 14.2.5 Correlación entre Si vs. Pi

Las figuras D.9-D.12 del apéndice D muestran la correlación entre los parámetros experimentales de resistencia al choque térmico en función de las propiedades mecánicas de los composites estudiados y los resultados de los mismos se resumen en la tabla 14.6.

Tabla 14.6: Relación funcional entre los parámetros experimentales de resistencia al choque térmico en función de las propiedades mecánicas de los composites Mullita Zirconia Zircón.

<b>Resistencia a la iniciación</b>		Es inversamente proporcional a E
		No depende de $\sigma_f$
		Es proporcional de $K_{IC}$
		Es proporcional de $\gamma_{NBT}$
<b>Resistencia a la propagación</b>	<b>RCT</b>	Es inversamente proporcional a E.
		Es proporcional a $\sigma_f$
		No depende de $K_{IC}$
		No depende de $\gamma_{NBT}$
	<b>RFT</b>	Es inversamente proporcional a E.
		Es proporcional a $\sigma_f$
		Es proporcional de $K_{IC}$
		No depende de $\gamma_{NBT}$

La fractura debida a choques térmicos presenta dos etapas: iniciación o nucleación y propagación. La primera está relacionada con la  $\Delta T_c$  y con cuan rápido se degrada la integridad de un material en los primeros ciclos de un ensayo de RFT (b). La segunda esta relacionada con el parámetro de saturación  $E_f/E_0$  y  $E_1/E_0 \Delta T=1000^\circ C$ .

El primer subgrupo de parámetros experimentales se correlacionó directamente con la tenacidad e inversamente con el Módulo de elasticidad, es por eso que se propone un parámetro teórico empírico de iniciación ( $R_{INI}$ ) definido por la ecuación 14.1; expresión cuyas unidades son mm.

$$R_{INI} = \left( \frac{K_{IC}}{E} \right)^2 = \left( \frac{2\gamma_{NBT}}{E} \right) \tag{14.1}$$

Como se mencionó, en segundo lugar, la propagación de las grietas está asociada a la caída de  $E/E_0$  luego de un ciclo de  $\Delta T=1000^\circ C$  y la relación de saturación en el ensayo de RFT (B) se correlacionó directamente con la resistencia mecánica y la tenacidad e inversamente con el

Módulo de elasticidad.

Es por esto, que se propone además, un parámetro teórico empírico de propagación de las fisuras ( $R_{PR}$ ) definido mediante la siguiente expresión (cuyas unidades son  $\mu\text{m}$ ).

$$R_{PR} = \left( \frac{\sigma_f \cdot K_{IC}}{E} \right)^2 = \frac{2\gamma_{NBT} (\sigma_f)^2}{E} \quad (14.2)$$

En la figura 14.14 se grafican los valores de los nuevos parámetros teóricos  $R_{INI}$  y  $R_{PR}$  en función de la composición de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

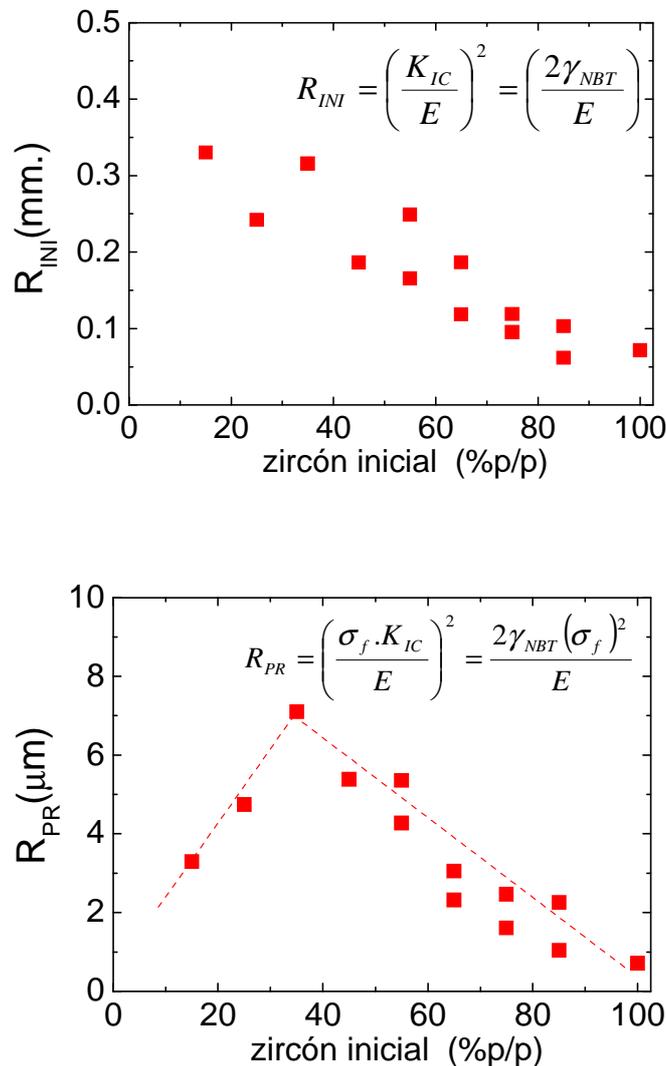


Figura 14.14: Parámetros teóricos  $R_{INI}$  y  $R_{PR}$  en función de la composición de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

A continuación, en las figuras 14.15 ( $\Delta T_C$  vs.  $R_{INI}$ ) y 14.16 ( $B$  vs.  $R_{INI}$ ), se grafican respectivamente los valores de los parámetros experimentales del comportamiento frente al choque térmico, es decir los parámetros de RCT y RFT en función del nuevo parámetro  $R_{INI}$ . A pesar que los valores de gradientes críticos ( $\Delta T_C$ ) evaluados no fueron muy precisos, la primera figura muestra claramente la correlación entre los valores experimentales y los

teóricos ( $R_{INI}$ ). El segundo gráfico de la figura 14.15 muestra la correlación resultante entre los valores experimentales y los predichos por este parámetro para los dos grupos de materiales estudiados, no pudiendo aún extenderse la comparación a materiales procesados a partir de materias primas diferentes.

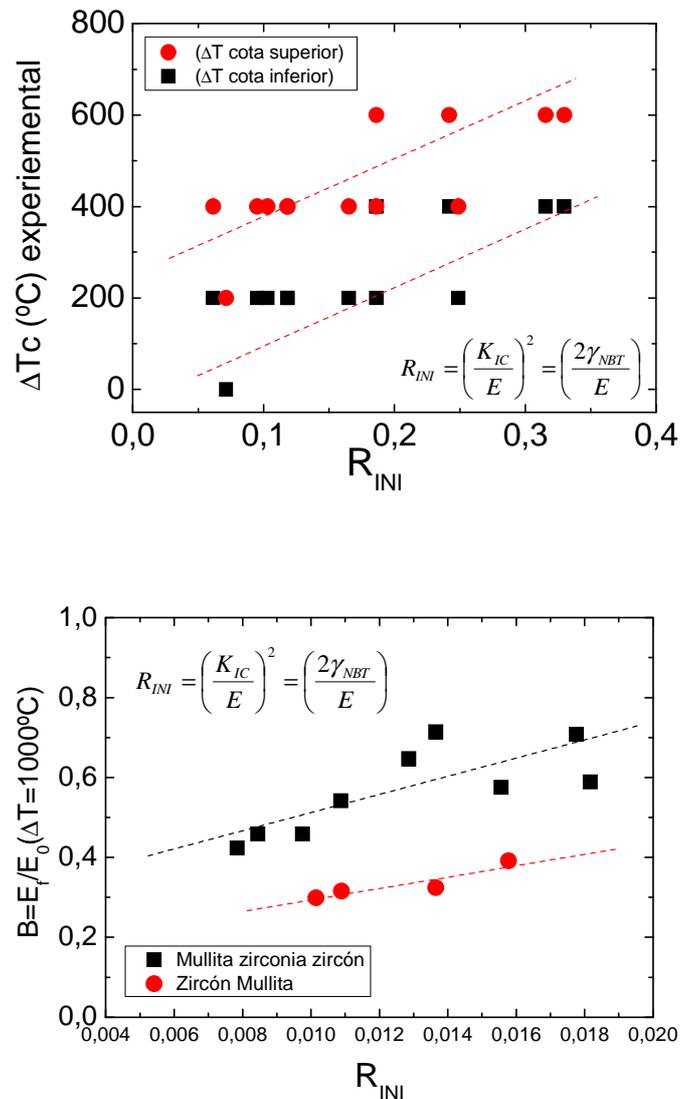


Figura 14.15: Parámetros experimentales del comportamiento frente al choque térmico en función del nuevo parámetro teórico empírico de iniciación  $R_{INI}$ .

El segundo parámetro ( $R_{PR}$ ) presentó, igualmente, una muy buena correlación con los valores de los parámetros experimentales asociados a la resistencia a la propagación de las fisuras (figura 14.16), dentro de cada uno de los grupos de composites estudiados (MZZ y ZM), demostrando que las propiedades de fractura están correlacionadas con la resistencia a la propagación de las fisuras. Recordando que éstas ( $K_{IC}$  y  $\gamma_{NBT}$ ) no solo dependen de la composición sino también de otros factores microestructurales, en particular, en materiales con importante contenido de Zirconia, el aumento de la tenacidad de los materiales se puede explicar por diversos mecanismos como el “*transformation toughening*”, la generación de microgrietas debidas a la transformación durante el procesamiento, etc.

Esta correlación fue más notable para el parámetro de saturación de la RFT (B) mostrando conjuntamente que ese último es un excelente parámetro para evaluar la resistencia al choque térmico de materiales cerámicos.

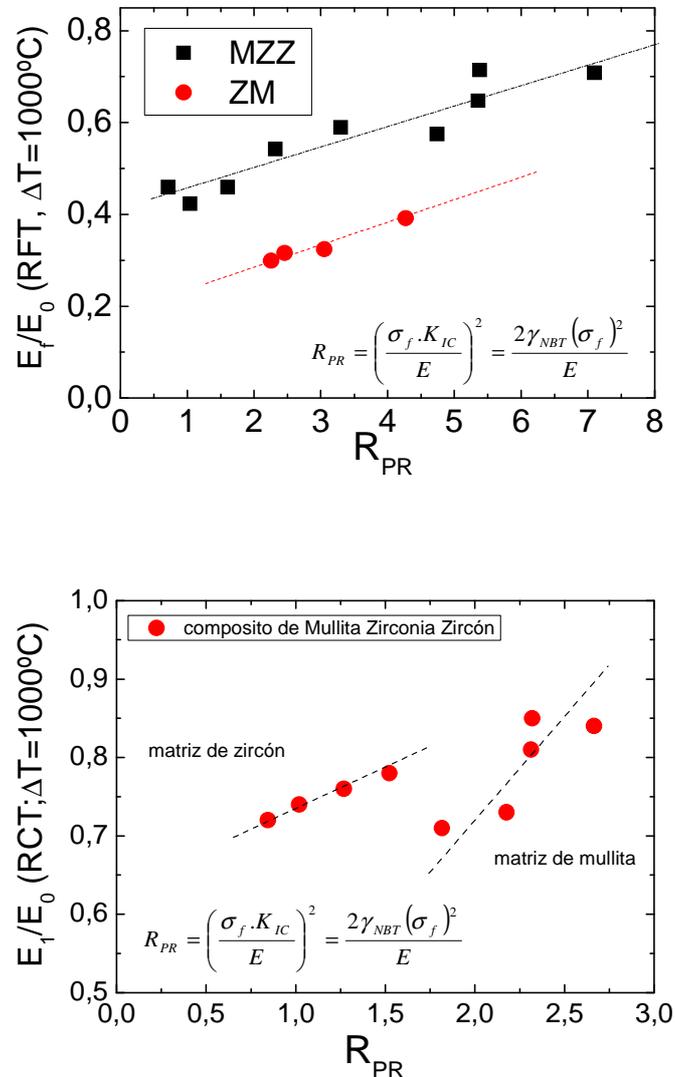


Figura 14.16: Parámetros experimentales del comportamiento frente al choque térmico en función del nuevo parámetro teórico empírico de propagación  $R_{PR}$ .

#### 14.2.6 Correlación entre Ri-Si

En la figura 14.17 se muestran los valores teóricos y experimentales de  $\Delta T_C$ ; allí se observa claramente que los valores de  $\Delta T_C$  experimentales son superiores a los teóricos calculados a partir de la aproximación termoelástica (R). Los valores experimentales crecen gradualmente con la cantidad de MZ en la composición original de los composites, mientras que, los valores teóricos presentan un máximo en el rango de composiciones que presentan materiales con iguales cantidades de las tres fases mayoritarias, es decir los materiales que no presentan una fase continua presentaron una mayor resistencia al choque térmico.

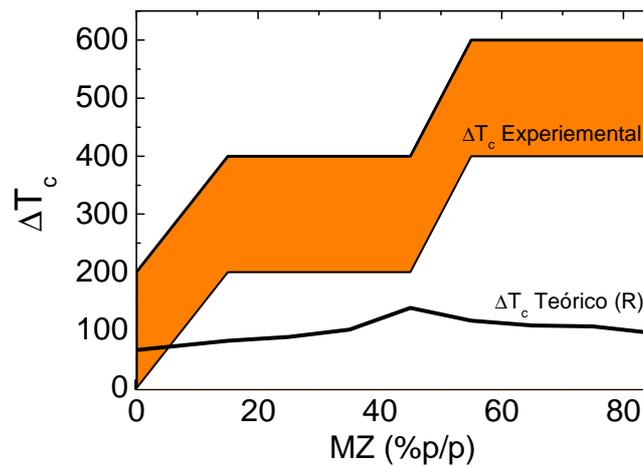


Figura 14.17: Comparación de las temperaturas críticas ( $\Delta T_c$ ) experimentales y teóricas obtenidas por el modelo termoplástico.

El resto de las gráficas de correlación entre los parámetros experimentales ( $S_i$ ) y teóricos ( $R_i$ ) de resistencia al choque térmico se muestran en las figuras D.13-D.15 del apéndice D.

Este análisis se puede entender como una validación de los modelos estudiados dentro del grupo de composites procesados en el presente estudio. Donde existe una clara correlación indica que el modelo es aplicable, así como sus suposiciones. Los resultados de dicho estudio se muestran en la Tabla 14.7.

Tabla 14.7: Correlación entre los parámetros teóricos y el comportamiento experimental (Si) de los composites re Mullita Zirconia Zircón.

Ri	Si	Correlación	Resultado	Validación
<b>R</b>	$E_1/E_0$ ( $\Delta T=1000^\circ C$ )	Lineal (pendiente positiva)	Mayor R mayor RCT	<b>Se correlacionan correctamente</b>
	$a$	Lineal (pendiente negativa)	Mayor R mayor RCT	
	$B_{800^\circ C}, B_{1000^\circ C}$	Lineal (pendiente positiva)	Mayor R Mayor RFT	
	$b_{800^\circ C}, b_{1000^\circ C}$	No hay correlación	-	
<b>R'''</b>	$E_1/E_0$ ( $\Delta T=1000^\circ C$ )	Lineal (pendiente negativa)	Menor R''' mayor RCT	<b>Se correlacionan erróneamente</b>
	$a$	Lineal (pendiente positiva)	Menor R''' mayor RCT	
	$B_{800^\circ C}, B_{1000^\circ C}$	Lineal (pendiente negativa)	Menor R''' mayor RFT	
	$b_{800^\circ C}, b_{1000^\circ C}$	No hay correlación	-	
<b>R<sub>ST</sub></b>	$E_1/E_0$ ( $\Delta T=1000^\circ C$ )	Lineal (pendiente positiva)	Mayor R <sub>ST</sub> mayor RCT	<b>Se correlaciona correctamente.</b>
	$a$	Lineal (pendiente negativa)	Mayor R <sub>ST</sub> mayor RCT	
	$B_{800^\circ C}, B_{1000^\circ C}$	Lineal (pendiente positiva)	Mayor R <sub>ST</sub> Mayor RFT	
	$b_{800^\circ C}$	No hay correlación	Se podría decir que el mecanismo de fractura está relacionado con R <sub>ST</sub> Pero, no coincide a las dos temperaturas de trabajo	
	$b_{1000^\circ C}$	Lineal (pendiente positiva)		

### 14.3 Conclusiones parciales

- El cambio gradual de la composición de los composites de Mullita Zirconia Zircón estudiados es acompañado por un cambio gradual en las propiedades mecánicas y de fractura, salvo para la resistencia mecánica ( $\sigma_f$ ) que se correlacionó con la microestructura, presentando el valor máximo en los composites triples con similares proporciones de cada una de las fases.
- La relación entre los  $P_i$  y los  $R_i$  son las respectivas definiciones de los parámetros teóricos.
- El comportamiento frente al choque térmico de los composites de Mullita Zirconia Zircón definitivamente está correlacionado con su composición. La resistencia a la iniciación de los materiales ( $\Delta T_C$ ) es menor mientras menor es la cantidad de Zircón. Los composites triples, en donde la proporción de cada una de las fases es comparable, son los que presentan mejor resistencia a la propagación de las fisuras pues presentaron un más alto valor de saturación ( $E_f/E_0$ ) y una menor degradación luego de ser sometidos a un solo ciclo de  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  ( $E_1/E_0$   $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ).
- Se propusieron dos nuevos parámetros teóricos empíricos ( $R_{INI}$  y  $R_{PR}$ ), a partir de un análisis cualitativo de las relaciones entre el comportamiento frente a los choques térmicos y los valores de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales estudiados. A futuro deberían corroborarse para materiales pertenecientes a los mismos sistemas de estudio y de otras composiciones.
- El parámetro derivado de la aproximación termoelástica ( $R$ ) predice satisfactoriamente tanto la RCT como la RFT de los materiales de Mullita Zirconia Zircón. Recordando que este modelo es aplicable a materiales frágiles en donde la etapa limitante de la fractura térmica es la nucleación de las grietas, se podría concluir que ésta es la situación en los materiales elaborados para el presente estudio. Los defectos inherentes de estos materiales son del orden de los granos (2-10  $\mu\text{m}$ ) y están por debajo del tamaño límite o crítico.



## **4<sup>ta</sup> Parte**

### **Conclusiones, apéndices y referencias bibliográficas**



## Capítulo 15

### Conclusiones generales

#### 15.1 Procesamiento de los materiales y su caracterización

- Se han obtenido materiales del sistema Mullita Zirconia Zircón a partir de materias primas comerciales sinterizando, en horno eléctrico, cuerpos conformados por el método de colado de suspensiones acuosas concentradas en moldes de yeso. Se corroboró que los granos comerciales de Mullita Zirconia obtenidos por electrofusión son una fuente económica y efectiva de introducir Zirconia monoclinica en un material refractario son además una vía sencilla para obtener compositos de Mullita Zirconia y de Mullita Zirconia Zircón.
- Se encontró que un dispersante comercial a base de poliacrilato de amonio es adecuado para realizar las suspensiones concentradas de polvos micrónicos de Zircón, Mullita Zirconia y Mullita y se realizó un estudio para obtener el contenido óptimo de dicho dispersante.
- Se halló también, la temperatura óptima para la sinterización, de los compactos obtenidos por colado, en horno eléctrico en atmósfera de aire. Esta se obtuvo a través de una correlación entre la densidad final de los compositos y la temperatura máxima de sinterización.

#### 15.2 Composición y Microestructura

- Se obtuvieron en todos los casos materiales densos (teniendo en cuenta la vía de procesamiento) con granos de entre 2 y 10  $\mu\text{m}$  y defectos (poros, borde de grano y micro grietas, etc.) de la misma dimensión. La dimensión de los defectos es comparable en todos los casos con la granulometría de los materiales de partida, demostrando que la sinterización directa fue satisfactoria.
- El análisis estructural fue realizado por difracción de rayos X, las fases cristalinas mayoritarias fueron: Mullita, Zirconia monoclinica y Zircón. Un análisis cuantitativo de las fases cristalinas presentes en los compositos fue efectuado por el método de Rietveld, método basado en la refinación iterativa de los espectros de difracción. Se encontró que este método es una herramienta adecuada para dicha función pudiéndose evidenciar los cambios químicos y estructurales de las fases luego del procesamiento a altas temperaturas (1600°C - 2 horas).
- El material procesado a partir de solo polvos de Zircón, producido en las mismas condiciones, presentó un grado de sinterización menor al de los compositos de Mullita

Zirconia Zircón. Estos últimos presentaron un similar grado de sinterización entre sí a pesar de tener configuraciones microestructurales tan disímiles.

- Durante el sinterizado ocurre la disociación parcial del Zircón que conduce a la aparición de  $ZrO_2$  tanto monoclinica como tetragonal. La adición de segundas fases a los materiales de Zircón favorecen la disociación térmica del Zircón en Zirconia cristalina y sílice, debido a la mayor superficie de interfase, llegando a una situación extrema: cuando la cantidad de Zircón es menor al 30% la disociación térmica fue total.
- La cuantificación de las fases por el método de Rietveld permitió cuantificar la disociación del Zircón y el contenido de Zirconia formada in situ, es decir la proveniente de la reacción, que contribuye al contenido total de Zirconia. Este último es un factor importante asociado a la variación de las propiedades mecánicas y a varios mecanismos de refuerzo que aumentaron la tenacidad y energía de fractura. También se relacionó con el comportamiento dilatométrico de los compositos.
- La cantidad de Zirconia tetragonal ( $t-ZrO_2$ ) encontrada fue muy baja en todos los casos, comprendida entre el 4% y 7% de la Zirconia total presente en cada uno de los compositos. Esta fracción de Zirconia está presente en partículas de tamaño menor al tamaño crítico de transformación, es decir la transformación martensítica inversa es parcial. Esta pequeña proporción de fase tetragonal puede influir en las propiedades mecánicas y termomecánicas de los compositos ya que puede producir el mecanismo de “*transformation toughening*” y el contribuir al incremento en la tenacidad observado en algunos compositos.
- Regulando la composición de las materias primas se logró una amplia variedad de materiales que se diferenciaron no solo por su composición química y estructural (naturaleza y proporción de las fases individuales) sino también por la distribución de las fases.
- La microscopía electrónica de los materiales pulidos corroboró que se obtuvieron diversas configuraciones microestructurales. Estas comprendieron materiales con fases continuas (matrices) de Mullita y de Zircón, siempre con granos de Zirconia y de la tercera fase dispersa y una tercera configuración típica en la cual los materiales con igual proporción de las tres fases no presentaron una fase continua que pudiera claramente ser considerada matriz por sí sola. Estos mismos podrían ser también descritos como materiales en los cuales tanto la Mullita como el silicato de Zirconio son dos fases casi continuas entrecruzadas.

### 15.3 Efecto de la composición en el comportamiento dilatométrico de los compositos

- Todos los compositos presentaron un similar comportamiento dilatométrico hasta los 1000°C, con un coeficiente de expansión térmica similar al de la Mullita, además se encontró una regla de las fases para el coeficiente de expansión lineal en este rango de temperaturas. En particular la correlación con el contenido de Zirconia presentó una desviación negativa con respecto a la estimación teórica del mismo, basada en las fracciones volumétricas y los valores de bibliografía de la dilatación de cada una de las fases presentes, evidenciando indirectamente que el contenido de Zirconia está correlacionado con el desarrollo de microgrietas durante el procesamiento (transformación martensítica y diferencia local de coeficientes de expansión).
- Además del efecto local de desarrollo de microgrietas, la transformación martensítica de la Zirconia se manifestó macroscópicamente a través del ensayo de dilatación reversible hasta los 1400°C. Los compositos con más de 10 % p/p de Zirconia en su composición presentaron un ciclo de expansión contracción de histéresis típico que ocurrió alrededor de los 1100°C en el calentamiento y alrededor de los 900°C en el enfriamiento. El área del ciclo es proporcional al contenido de Zirconia, demostrando que ésta es una de las variables más importantes del sistema.

#### 15.4 Efecto de la composición y microestructura en las propiedades mecánicas y de fractura.

- El cambio gradual de la composición de los composites de Mullita Zirconia Zircón estudiados es acompañado por un cambio gradual en las propiedades mecánicas y de fractura. La resistencia mecánica ( $\sigma_f$ ) en cambio se relacionó con la microestructura, presentando un valor máximo en los materiales composites triples. Este resultado sugiere que a través del entrecruzamiento de los granos operaría un mecanismo de refuerzo, como sería el desvío de las grietas, y aumento de la disipación de energía en el camino recorrido de la misma.
- Se encontró una clara relación entre el módulo de elasticidad dinámico y la composición de los composites, pudiéndose definir una especie de regla de las fases triple con el contenido de cada una de las fases cristalinas. Esta presentó una desviación negativa con respecto a una estimación teórica debida a la influencia de la Zirconia y que evidencia indirectamente el desarrollo de defectos o grietas a causa de la transformación martensítica de la Zirconia durante el procesamiento.
- Los valores de tenacidad y energía de fractura evaluados en estos materiales fueron comparables a los de materiales similares obtenidos por otras rutas como el prensado y la reacción sinterización evidenciando que la vía elegida es satisfactoria para procesar composites del sistema Mullita Zirconia Zircón. La correlación entre las propiedades de fractura y la composición igualmente fueron demostradas. En particular, se encontró que los composites con mayor cantidad de Zirconia en su composición poseían una mayor tenacidad y una mayor energía de iniciación de fractura, evidenciando la existencia de algún mecanismo de refuerzo o “*Toughening*” (aumento de la tenacidad), como el “*microcracking*” y el “*transformation toughening*”.

#### 15.5 Comportamiento frente al choque térmico de los composites estudiados.

- La evaluación del módulo de elasticidad dinámico por la técnica de excitación por impulso es una técnica precisa y de fácil ejecución que resultó ser efectiva para el seguimiento de los ensayos de RCT y RFT por *quenching* en agua de materiales cerámicos.
- Al igual que el comportamiento mecánico en el ensayo de flexión en tres puntos las curvas de RCT ( $E$  vs.  $\Delta T$ ) de los materiales representaron un comportamiento típico de un material frágil.
- Los parámetros experimentales clásicos obtenidos en este ensayo  $\Delta T_C$  y  $E_1/E_0$  a un determinado  $\Delta T$ , que normalmente se ensaya a  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  (el  $E_1/E_0$  ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ )), resultaron ser insuficientes para describir el comportamiento observado. No obstante el último mostró ser más útil para revelar diferencias entre los materiales.
- Se ha propuesto un nuevo parámetro para evaluar la RCT proveniente del ajuste empírico de la funcionalidad de la caída del módulo de elasticidad con la magnitud de la diferencia de temperatura de un ensayo tipo *quenching* en agua. .
- Asimismo en el presente trabajo se han propuesto dos parámetros experimentales de resistencia a la fatiga térmica,  $B_{800}$ ,  $B_{1000}$ ,  $b_{800}$  y  $b_{1000}$ . La ventaja de estos parámetros es que evalúan la curva completa y no sólo un punto, además como la técnica es no destructiva, la cantidad de probetas no es tan alta. Estos parámetros poseen además una mayor capacidad de diferenciar entre dos materiales con comportamientos similares.
- Ya que se mantiene una importante integridad microestructural luego de situaciones extremas (como las de ensayo) el comportamiento frente al choque térmico de los composites de Mullita Zirconia Zircón es “Bueno” y relativamente similar en un amplio rango de composiciones.
- Igualmente, se observaron diferencias significativas entre los distintos composites estudiados. Por un lado la resistencia a la iniciación de los materiales es menor cuanto menor

es la cantidad de Zircón ( $\Delta T_C$ ) y por otro, los composites triples en donde la proporción de cada una de las fases es comparable son los que presentan mejor resistencia a la propagación de las fisuras pues exhiben un mayor valor de saturación ( $E_f/E_0$ ) y una menor degradación luego de ser sometidos a un solo ciclo de  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$  ( $E_1/E_0$  ( $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ )).

- Indudablemente los cambios en la RCT y la RFT de los composites estaban también relacionados con las propiedades mecánicas y de fractura de los mismos. Estas relaciones fueron caracterizadas para el grupo de materiales estudiados.
- Se calcularon los parámetros teóricos de resistencia al choque térmico de los composites de Mullita Zirconia Zircón de tres modelos teóricos (R, R''' y Rst): la aproximación termo elástica, el modelo basado en el balance energético y la teoría unificada que comparativamente predicen distintos comportamientos frente al choque térmico para el grupo de composites estudiados. Esto último permitió dilucidar la etapa limitante de la fractura térmica de los composites.
- El parámetro derivado de la aproximación termoelástica (R) predice satisfactoriamente tanto la RCT como la RFT de los materiales de Mullita Zirconia Zircón. Recordando que este modelo es aplicable en materiales frágiles en donde la etapa limitante de la fractura térmica es la nucleación de las grietas, se podría concluir que esta es la situación en los materiales elaborados para el presente estudio: los defectos inherentes de estos materiales son del orden del tamaño de los granos (2-10  $\mu\text{m}$ .) y están por debajo del tamaño límite o crítico.
- Se propusieron dos nuevos parámetros teóricos empíricos, a partir de un análisis cualitativo de las relaciones entre el comportamiento frente a los choques térmicos y los valores de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales estudiados, que a futuro deberían corroborarse para materiales pertenecientes a los mismos sistemas de estudio y de otras composiciones.
- El conocimiento acerca de la predicción de la RCT y RFT de materiales cerámicos frágiles no es completo y por ello aún existe una necesidad de avanzar en la evaluación experimental de este comportamiento que facilitará el desarrollo de futuras teorías al respecto.

## Capítulo 16

### Referencias bibliográficas.

- [Absi 2004] J. Absi, J. C. Glandus, Improved method for severe thermal shocks testing of ceramics by water-quenching, *Journal of The European Ceramics Society*. 24 (2004) pp. 2835–2838.
- [Adams 1989] W. T. Adams, Zircon From curiosity to commodity, *American Ceramic Society Bulletin*. 68 (5), (1989) pp. 1024-1027.
- [Aglietti 1996] E. F. Aglietti, Thermal Shock Tests and some experiences in Argentina, *Refractories Applications*. 1 (1996) pp. 10.
- [Akhtar 2001] Akhtar, M.J., Waseem, S. Atomistic simulation studies of zircon (2001) *Chemical Physics*, 274 (2-3), pp. 109-120.
- [Akiyama 1992] S. Akiyama S. Amada, A new method to evaluate the thermal shock resistance of ceramics by laser pulse irradiation, *Fusion Technol*. 23 (1992) pp. 426–434.
- [Akiyama 2001] S. Akiyama S. Amada, Thermal shock strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by laser irradiation method *Ceramics International*. 27 (2), (2001) pp. 171-177.
- [Aksay 1991] A. I. Aksay, D. M. Dabbs, M. Sarikaya, Mullite for structural, electronic and optical, applications, *Journal of the American Ceramics Society*. 74 (10) (1991) pp. 2343–2358.
- [Aksel 2002 A] C. Aksel, The influence of Zircon on the mechanical properties and thermal shock behaviour of slip-cast alumina–mullite refractories, *Materials Letters*. 57 (2002) pp. 992–997.
- [Aksel 2002 B] C. Aksel, The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behaviour of alumina-mullite refractory materials, *Materials Letters*, 57 (3) (2002) pp. 708-714.
- [Aksel 2003 A] C. Aksel, M. Dexet, N. Logen, F. Porte, F. Riley, L. Konieczny, The influence of Zircon in a model aluminosilicate glass tank forehearth refractory *Journal of the European Ceramic Society*. 23 (12) (2003) pp. 2083-2088.
- [Aksel 2003 B] C. Aksel, The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials, *Ceramics International*. 29 (2003) 183–188.
- [Aksel 2003 C] C. Aksel, Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite–Zirconia and alumina-mullite refractory materials by slip casting, *Ceramics International*. 29 (3) (2003) pp. 311–316.

- [Aksel 2003 D] C. Aksel, P. D. Warren, Thermal shock parameters [ $R$ ,  $R''$  and  $R'''$ ] of magnesia–spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*. 23 (2003) pp. 301–308.
- [Aksel 2003 E] C. Aksel and F. L. Riley, Young' modulus measurements of magnesia–spinel composites using load-deflection curves, sonic modulus, strain gauges and Rayleigh waves, *Journal of the American Ceramics Society*. 23 (2003) pp. 3089–3096.
- [Aldridge 1999] M. Aldridge, J. A. Yeomans, The thermal shock behaviour of ductile particle toughened alumina composites *Journal of the European Ceramic Society*. 19 (9), (1999) pp. 1769-1775
- [Alekseeva 1970 A] A. N. Alekseeva, Z. E. Goryacheva, Methods of improving the thermal-shock resistance of Zircon nozzles, *Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika*. (3) (1970) pp. 46-50.
- [Alekseeva 1970 B] A. N. Alekseeva, Z. E. Goryacheva. Methods of improving the thermal-shock resistance of Zircon nozzles (1970) *Refractories*, 11 (3-4) pp. 183-186
- [Anderson 1998] T. Anderson and D. J. Rowcliffe, Thermal cycling of indented ceramic materials, *Journal of The European Ceramics Society*. 18 (1998) pp. 2065–2071.
- [Andersson 1996] T. Andersson, D. J. Rowcliffe, Indentation thermal shock test for ceramics (1996) *Journal of the American Ceramic Society*. 79 (6) pp. 1509-1514.
- [Andrev 2003] K. Andrev, H. Harmuth, FEM Simulations of the thermomechanical failure of Refractories- a case study, *J. Mater. Process. Technol.* 143-144, (2003) pp. 72-77.
- [ASTM C 1171/5] ASTM C1171 - 05 Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories.
- [ASTM C 1421] ASTM C1421 – 01b Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
- [ASTM C1525] ASTM C1525 - 04 Standard Test Method for Determination of Thermal Shock Resistance for Advanced Ceramics by Water Quenching
- [ASTM C 20] ASTM C20 - 00(2005) Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water.
- [ASTM C1100] ASTM C1100-88(1998) Standard Test Method for Ribbon Thermal Shock Testing of Refractory Materials.
- [ASTM C38] ASTM C38-89 Method for Panel Spalling Testing Refractory Brick.
- [Ault 1953] N. N Ault, H. F. G. Ueltz, Sonic analysis for solid bodies, *Journal of the American Ceramic Society*. 36 (6) (1953)pp. 199-203.
- [Awaad 2003] M. Awaad, H. Kenawy, Sintering of Zircon: The role of additives *British Ceramic Transactions*, 102 (2) (2003) pp. 69-72.
- [Awaad 2006 A] M. Awaad, . H. Kenawy, Studies on some mullite-Zircon-SiC compositions *InterCeram: International Ceramic Review*, 55 (6) (2006) pp. 1-4.
- [Awaad 2006 B] M. Awaad, Mullite-Zirconia composites from various starting materials *American Ceramic Society Bulletin*, 85 (7) (2006) pp. 9101-9107.
- [Bahr 1987] H. A. Bahr, H. Balke, M. Kuna M, Lieske H. Fracture analysis of a single edged cracked strip under thermal shock. *Theor Appl Fract Mech*, 8 (1987) pp. 33–9.
- [Bahr 1993] H. A. Bahr, T. Fett, I. Hahn, D. Munz, I. Pflugbeil. Fracture mechanics treatment of thermal shock and the effect of bridging stresses. *Thermal shock and thermal fatigue behaviour of advanced ceramics*. Kluwer Academic Publishers; (1993) pp. 105–117.
- [Banerjee 1998] G. Banerjee, Beach sand minerals: A new material resource for glass and ceramics *Bulletin of Materials Science*, 21 (4) (1998) pp. 349-354.

- [Bansal 1972] G. K. Bansal, A. H. Heuer, On a martensitic phase transformation in Zirconia (ZrO<sub>2</sub>) Metallographic evidence. *Acta Metallurgica*, 20 (11) (1972) pp. 1281-1289.
- [Bao 2005] Y. W. Bao, X. H. Wang, H. B. Zhang, Y. C. Zhou, Thermal shock behavior of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> from between 200 °C and 1300 °C, *Journal of the European Ceramic Society*.25 (2005) pp. 3367–3374.
- [Baudin 1993 A] C. Baudin, Resistencia de los refractarios al choque térmico I. Aproximación termoelástica y criterio de balance energético, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 32 (4) (1993) pp. 237-244.
- [Baudin 1993 B] C. Baudin, Resistencia de los refractarios al choque térmico II: teoría unificada de Hasselman. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 32 (5) (1993) pp. 293- 298.
- [Becher 1980] P. F. Becher, D. Lewis III, K. Carman, A. Gonzalez, Thermal shock resistance: size and geometry effects in quench test, *American Ceramics Society Bulletin*, 59 (1980) pp. 542-548.
- [Becher 1981] P. F. Becher, Effect of water bath temperature on the thermal shock of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of the American Ceramics Society*. 64 (1981) pp. C17-18.
- [Begley 1996] E. R. Begley, P. O. Herndon, Zirconia-alúmina-silica refractories. *High Temperature Oxides*, 5-IV: (1996) pp. 185-208.
- [Bell 1991] D. A. Bell, Thermal shock of magnesia-graphite refractories, *Proceedings of Unitecr 1991, Aachen, Germany* (1991) pp. 342–344.
- [Benz 1994] A. Benz, H. Nickel, A. Naoumidis, . Menzel, K. Wetzig and U. Rossek, Thermal shock behaviour of various first-wall materials under simulation load test by laser beam irradiation, *J. Nucl. Mater.* 212–215 (1994) pp. 1318–1322.
- [Bergmann 1997] J. Bergmann, R. Kleeberg, T Taut, A Haase. Quantitative phase analysis using a new Rietveld algorithm-assisted by improved stability. *Advance in X-ray Analysis*,40, (1997) pp. 112.
- [Berry 1999] F. J. Berry, D. Eadon, J. Hollaway, L. E Smart, Iron-doped Zircon: the mechanism of formation. *J. Mater. Sci.*, 34, (1999) pp. 3631–3638.
- [Bincheng 1995] L. Bincheng, A. Mandelis, Photothermal investigation of the thermal shock behavior of alúmina ceramics for engine components, *Journal of Applied Physics* 3 (1995) pp. 1042-1049.
- [Bish 1988] D. L. Bish, J. Howard, Quantitative phase analysis using the Rietveld method, *Journal of Applied Crystallography*, 21, (1988) pp. 86-91.
- [Bish 1993] D. L. Bish, J. E. Post, Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *American Mineralogist*, 78, (1993) pp. 932-940.
- [Boccaccini 1998] A. R. Boccaccini, Predicting the thermal shock resistance of fiber reinforced brittle matrix composites, *Scripta Materialia*, 38 (8) (1998)pp. 1211–1217.
- [Boccaccini 2007] D. N. Boccaccini, C. Leonelli, Thermal shock behaviour of mullite-cordierite refractory materials, *Adv. Appl. Ceram.* 106 (3) (2007) pp. 142–148.
- [Boccaccini 2007A] D. N. Boccaccini, M. Romagnoli, P. Veronesi, M. Cannio, C. Leonelli, G. C. Pellacani, Quality control and thermal shock damage characterization of high-temperature ceramics by ultrasonic pulse velocity testing, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4 (3) (2007) pp. 260–268.
- [Boccaccini 2007 B] D. N. Boccaccini, M. Romagnoli, E. Kamseu, P. Veronesi, C. Leonelli, G. C. Pellacani, Determination of the thermal shock resistance in refractory materials by ultrasonic pulse velocity measurement, *Journal of The European Ceramics Society*.27 (2007) pp. 1859–1863.

- [Boccaccini 2008] D. N. Boccaccini, M. Cannio, T. D. Volkov-Husoviae, I. Dlouhy, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, Assessment of viscoelastic crack bridging toughening in refractory materials, *Journal of the European Ceramic Society*. 28 (10) (2008) pp. 1941-1951.
- [Boch 1985] P. Boch, J. P. Giry, "Preparations and properties of reaction sintered Mullite ZrO<sub>2</sub> ceramics", *Mater. Sci. Eng.* 71 (1985) pp. 39-48.
- [Boch 1991] P. Boch, T. Chartier, Tape Casting and Properties of Mullite and Zirconia-Mullite Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 74 (10) (1991) pp. 2448 - 2452.
- [Bondar 1987] D. Bondar, Quartz-Zircon unfired refractories for lining steel teeming ladles, *Refractories*, 28 (9-10), (1987) pp. 513-518.
- [Bosh 1988] P. Bosh, J. P. Giry, Preparation of Zirconia-mullite ceramics by reaction-sintering, *Science of sintering*, 20 (2-3), (1988) pp. 141-148.
- [Bradley 1987] F. Bradley, A. C. D. Chaklader, Mitchell A. Thermal stress fracture of refractory lining components. Part 1: Thermo-elastic analysis. *Metall Trans* 18 B (1987) pp. 355-363.
- [Bradley 1988] F. Bradley, Thermoelastic Analysis of Radiation Heating Thermal Shock, *High Tem. Tech*, 6, (2) (1988) pp. 63-72.
- [Bradt 1993] R. C. Bradt, Elastic moduli, strength and fracture characteristics of refractories. *Key Engineering Materials*, 88 (1993) pp. 165-191.
- [Buresch 1984] F. Buresch, Relation between Microstructure, Fracture Toughness and Thermal Shock Resistance of Ceramics, *Sci. of Ceramics* 12, Ceramurgia srl, Italia 1984, pp. 513-521.
- [Burnett 1969] J. Burnett, Properties of Refractory Materials, (1969) UKAEA Research Group Report, Harwell.
- [Busby, 1985] T. Busby, The contribution of refractories in glass making development. *Materials & Design*, 6 (5) (1985) pp. 210-217.
- [Calomino 1995] A. M. Calomino, L. Ghosn, Optimum Configurations for the Chevron-Notched Four Point Bend Specimen, *International Journal of Fracture Mechanics*, 72 (4) (1995) pp. 311-320.
- [Carbonneau 1997] X. Carbonneau Etude des propriétés thermomécaniques de mullite Zircón et de Zircon, Tesis Doctoral : INSA de Lyon, 1997.
- [Carnegie 2008] Heavy Mineral Sands; Market Overview, Carnegie Minerals Plc, July-2008. (sin autor)
- [Celemin 1997] J. A. Celemin, J. Y. Pastor, J. LLorca, U. Anandakumar, R. N. Singh, fracture resistance of ZrSiO<sub>4</sub>SiC composites between 20°C and 1450°C, *Scripta Materialia*, 37, 8 (1997) pp. 1249-1254,
- [Celemin 1999] J. A. Celemin, J. Y. Pastor, J. LLorca, U. Anandakumar, R. N. Singh, Effects of environment on the high-temperature strength of ZrSiO<sub>4</sub>-matrix/SiC-fiber composites, *Composites Science and Technology* 59 (1999) pp. 253-262
- [Chaklader 1989] A. Chaklader, F. Bradley, Thermal Shock Resistance Parameters and their application to Refractories, *Unitec 89 The Am. Ceram. Soc. Inc. EE. UU.* (1989) pp. 1225-1236.
- [Chandler 2004] H. Chandler Thermal shock of Refractories, *Refractories Applications y News*, 10 (2) (2004) pp. 23-27.
- [Chen 2007] M. Chen, C. Lu, J. Yu, Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano-sized ZrO<sub>2</sub>, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) pp. 4633-4638.
- [Chráska 1997] P. Chráska, K. Neufuss, Herman, H. Plasma spraying of Zircon, *Journal of Thermal Spray Technology*, 6 (4) (1997) pp. 445-448.

- [Christian 1965] J. Christian, Physical properties of of martensite and bainite, UK, The Iron and Steel Institute, (1965).
- [Christian 1975] W. Christian, The Theory of transformation in Metals and alloys, Oxford, Pergamon Press (1975).
- [Christian 1990] W. Christian, Analyses of lattice and shape deformations and of atomic shuffles in martensitic transformation, *Materials Science and Engineering: A*, 127, 2, *Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 1 (1990) pp. 215-227
- [Chung 1974] F. H. Chung, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures, *Journal of Applied Crystallography*, 7 (1974) pp. 526-531.
- [Chung 1985] H. W. Chung, Ultrasonic testing of concrete after exposure to high temperatures, *NDT Int.* 18 (5) (1985) pp. 275–278.
- [Clark 1987] Clark Ferry, Zircon in demand as availability squeezed. *Industrial Minerals*, (1987) pp.232.
- [Clarke 1996] W. L. Clarke, The safe disposal of nuclear waste. *Science & Technology Review*. March (1996) pp. 7-17
- [Claussen 1977] N. Claussen, J. Steeb, R. B. Pabst, Effect of induced microcracking in the fracture toughness of ceramics, *Bull. Am. Ceram. Soc.* 56 (1977) pp. 559–562.
- [Claussen 1980] N. Claussen, J. Jahn, Mechanical Properties of Sintered, In Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites, *Journal of the American Ceramics Society*. 63 (3-4), (1980) pp. 228-229
- [Claussen 1983] N. Claussen, M. Ruehle, Design of transformation-toughened ceramics. *Advances in Ceramics*, 3 (1981) pp. 137-163
- [Claussen 1986] N. Claussen, High temperature strengthening of Zirconia toughened ceramics. *Institute of Physics Conference Series*, 75 (1986) pp. 377-399.
- [Coble 1955] R. Coble, W. Kingery, Effect of Porosity on thermal Stress Fracture, *Journal of the American Ceramics Society*. 38 (1) (1955) pp. 33-37.
- [Coble 1956] R. L. Coble, W. D. Kingery, Effect of porosity on physical properties of sintered alumina, *Journal of the American Ceramic Society*. 39 (11) (1956) pp. 377-385.
- [Cohen 1979] M. Cohen G. Olson, P. Clapp, *ICO MAT 1979*, Cambridge, P. 1
- [Collin 2000] M. Collin D. Rowcliffe, analysis and prediction of thermal shock in brittle materials, *Acta mater.* 48 (2000) pp. 1655-1665.
- [Coppack 1981] T. J. Coppack, A method for thermal cycling refractories and an appraisal of its effect by a non-destructive technique, *J. Br. Ceram. Soc.* 80 (2) (1981) pp. 43–46.
- [Coppola 1973] J. Coppola, R. Bradt, Thermal Shock Damage in SiC, *Journal of the American Ceramics Society*. 56 (4) (1973) pp. 214-218.
- [Cotterel 1995] B. Cotterel, W. O. Sze, Q. Caidong, Thermal shock and size effects in castable refractories, *Journal of the American Ceramics Society*. 78 (8) (1995) pp. 2056–2064.
- [Cutard 1994] T. Cutard, D. Fargeot, C. Gault, M. Huger , Ultrasonic measurement of Young' modulus in dog-bone shaped samples subjected to a tensile stress, *Journal of Applied Physics* 76 (1) (1994)pp. 126-132.
- [Daigle 2005] M. Daigle, D. Fratta, L. B. Wang, Ultrasonic and X-ray tomographic imaging of highly contrasting inclusions in concrete specimens, *Proceedings of GeoFrontier 2005*, Conference (2005).
- [Damhof 2008] F. Damhof, W. A. M. Brekelmans and M. G. D. Geers, Non-local modeling of thermal shock damage in refractory materials, *Eng. Frac. Mech.* 75 (16) (2008) pp. 4706–4720.

- [Das 1993]** A. C. Das, . Mukherjee, K. Chaudhury, . K. Niyogi and K. K. Phani, Crack growth in castable refractory due to thermal shock fatigue: an acousto-ultrasonic study, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 52 (4) (1993) pp. 139–145.
- [Das 1998]** K. Das, B. Mukherjee, G. Banerjee, Effect of yttria on mechanical and microstructural properties of reaction sintered mullite-Zirconia composites, *Journal of the European Ceramic Society.* 18 (12) (1998) pp. 1771-1777.
- [Das 2000]** K. Das, G. Banerjee, Mechanical properties and microstructures of reaction sintered mullite-Zirconia composites in the presence of an additive -- dysprosia, *Journal of the European Ceramic Society.* 20, 2, (2000) pp. 153-157.
- [Davidage 1979]** R. Davidage, *Thermal stresses and fracture in ceramics*, Cambridge Solid State Series, Cambridge University Press, UK, (1979) pp. 118-131.
- [Davidage 1980]** R. Davidage, *Mechanical Behavior of Ceramics*, Cambridge University Press, UK, (1980).
- [Davis 1972]** W. R. Davis and R. Brough, Ultrasonic techniques in ceramic research and testing, *Ultrasonics* 5 (1972) pp. 118–126.
- [Davis 1972B]** R. F. Davis, Decomposition of mullite, *Journal of the American Ceramics Society.* 55 (2) (1972) pp. 98–101.
- [de Carli 1998]** E. de Carli, *crónica del Centro Argentino de Arte Cerámico 1958-1998*, (1998) CAAC, impreco grafica.
- [de Vedia 1986]** L. de Vedia, *Mecánica de Fractura, Proyecto Multinacional, de Investigación y Desarrollo de Materiales OEA*, CNEA, Argentina (1986).
- [Degtyareva 1984]** E. V. Degtyareva, O. N. Romaniv Gud, O. T. , Fedoruk, R. M. , Khmelenko, Effect of the type of mullite and certain additives on the sintering process of mullite-Zircon specimens, *Refractories*, 29 (7-8) (1988) pp. 457-462.
- [Del Pin 2004]** G. Del Pin, Maschio, Bruckner, A. Bachiarrini, Thermal interaction between some oxides and Zircon as a material for diesel engines filter, *Ceramics International.*30 (2004) pp. 279–283.
- [Denry 2008]** I. Denry, J. R. Kelly, State of the art of Zirconia for dental applications, *Dental Materials*, 24 (3) (2008) pp. 299-307.
- [Descamps 1991]** P. Descamps, M. Sakaguchi, F. Poorteman, Cambier, *J. Am. Ceram. Soc.* , 74, (10) (1991) pp. 2476.
- [Deville 2004 A]** H. Deville, E. Attaoui, J. Chevalier, Atomic force microscopy of transformation toughening in ceria-stabilized Zirconia, *Journal of the European Ceramic Society.*25 (13), (2004) pp. 3089-3096.
- [Deville 2004 B]** H. Deville, G. Guenin, J. Chevalier, Martensitic transformation in Zirconia Part 1. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief *Acta Materialia*, 52 (2004) pp. 5709-5721.
- [Diaz 1997]** C. Diaz, Formulation of Zircon refractory using silicic residue from a geothermal power plant as intergranular cement *Key Engineering Materials*, (136 PART 3), (1997) pp. 1862-1865.
- [Dienst 1989]** W. Dienst, H. Scholtz, H. Zimmermann, Thermal shock resistance of ceramic materials in melt immerion test, *Journal of The European Ceramics Society.*5 (6) (1989) pp. 365–370.
- [DIN 51068]** DIN 51068, Testing of ceramic raw and basic materials - Determination of resistance to thermal shock - Water quenching method for refractory bricks, (2008), Alemania.
- [Ding 2007]** S. Ding, Y. Zeng, D. Jiang, Thermal shock behaviour of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics with yttria addition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) pp. 2138–2142

- [Duan 2001] R. G. Duan, G. Roebben, O. Van der Biest, K. M. Liang, . R. Gu, Microstructure research of glasses by impulse excitation technique (IET), *Journal of Non-Crystalline Solids*, 281, 1-3, March 2001, pp. 213-220
- [Duvierre 1993] G. Duvierre, E. Sertain, A. Rebert, Advantages of using high Zirconia refractories in lead crystal glass electric furnaces. *Glass Technology*, 1993. 34 (5): pp. 181-186.
- [Duvierre 1999] G. Duvierre, Y. Boussant-Roux, M. Nelson, Fused Zirconia (Jr fused AZS: Which is the best choice? *Ceram. Eng. Sci. Proc.* , 1999. 20 (1): pp. 65-80.
- [Ebadzadeh 2000 A] T. Ebadzadeh, E. Ghasemi, Influence of starting materials on the reaction sintering of mullite-ZrO<sub>2</sub> composites, *Materials Science and Engineering A*, 283, 1-2, 15 May 2000, pp. 289-297.
- [Ebadzadeh 2000 B] T. Ebadzadeh, Reaction sintering of multicomponent mixtures for producing ceramics containing Zirconia *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (6) (2000) pp. 725-729.
- [Ebadzadeh 2005] T. Ebadzadeh, Porous mullite- ZrO<sub>2</sub> composites from reaction sintering of Zircon and aluminum *Ceramics International*. 31 (8) (2005) pp. 1091-1095.
- [Ebadzadeh 2008] T. Ebadzadeh, M. Valefi, Microwave-assisted sintering of Zircon *Journal of Alloys and Compounds* 448 (2008) pp. 246–249.
- [Ebener 1996] S. Ebener, W. Winter, Reactions and phase transformation in SiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> Sol-Gel coated alumina powder, *Journal of the European Ceramic Society*. 16 (11) (1996) pp. 1179-1188.
- [Elssner 1999] G. Elssner, H. Hoven, G. Kiessler, P Wellner. *Ceramics and Ceramic composites: Materialogrp hic preparation*, – Elsevier (1999).
- [Endo 1990] S. Endo, K. Hamaoka, A. Ito, Zirconia fused cast refractories. *Glass*,. 67 (3) (1990) pp. 109-113.
- [Eppler 1970] R. A. Eppler, Mechanism of formation of Zircon stains, *Journal of the American Ceramics Society*. 53, (1970) pp. 457–462.
- [Eppler 1977] R. A. Eppler, Zirconia based colors for ceramic glazes. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56 (1977) pp. 213–215.
- [Eppler 1979] R. A. Eppler, Kinetics of formation of an iron Zircon pink color, *Journal of the American Ceramics Society*. 62 (1979) pp. 47–49.
- [Evans 1972] A. G. Evans, The strength of brittle materials containing second phase dispersions, *Phil. Mag.* 26 (1972) pp. 1327–1344.
- [Evans 1975] A. G. Evans, Thermal shock fracture in ceramics materials, *Proc. Br. Ceram. Soc.* 25 (1975) pp. 217-235.
- [Evans 1980] A. G. Evans, A. H. Heuer, Transformation toughening in ceramics: martensitic transformations in crack-tip stress fields, *Journal of the American Ceramic Society*. 63 (1980) pp. 241-248.
- [Evans 1984] A. G. Evans and K. T. Faber, Crack-growth resistance of microcracking brittle materials, *Journal of the American Ceramic*, 6 (1984) pp. 255–260.
- [Evans 1986] A. G. Evans and R. M. Cannon, “Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations,” *Acta Metall.* 35 (1986) pp. 761–800.
- [Everett 1989] A. Everett, T. Thomas, T. Weichert, “Trends in usage in glass industry” *Anales UNITECR*, (1989) pp. 730-760.
- [Ewing 2007] R. C. Ewing, Ceramic matrices for plutonium disposition, *Progress in Nuclear Energy* 49 (2007) pp. 635-643.
- [Faber 1983 A] K. T. Faber, A. G. Evans, Crack deflection processes. I. Theory, *Acta Metall.* 31 (1983) pp. 565–576.
- [Faber 1983 B] K. T. Faber, A. G. Evans, Crack deflection processes. II. Experiments, *Acta Metall.* 3 (1983) pp. 577–584.

- [Fargas 2003] G. Fargas, D. Casellas, L. Llanes, M. Anglada, Thermal shock resistance of yttria-stabilized Zirconia with Palmqvist indentation cracks, *Journal of the European Ceramic Society*. 23 (2003) pp. 107–114.
- [Ferrari 2003] C. R. Ferrari, J. A. Rodrigues, Aspectos microestructurales de los refractarios con alúmina conteniendo agregados de Mullita–Zircóna. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 42 (1) (2003) pp.15-20.
- [Gair 2000] I. Gair, R. Jones, A. Airey, The nature of the chromospheres centre in an iron Zircon pigment prepared by conventional and sol–gel routes. *Qualicer* (2000) pp. 63–65.
- [Garnar 1990] T. E. Garnar, *Zircon. Am. Ceram. Soc. Bull.* 69 (5) (1990) pp. 888-890.
- [Garrido 2001 A] L. B. Garrido, E. F. Aglietti, Zircon based ceramics by colloidal processing, *Ceramics International*. 5 (2001) pp. 491–499.
- [Garrido 2001 B] L. B. Garrido, E. F. Aglietti, Pressure filtration and slip casting of mixed alúmina-Zircon suspensions, *Journal of the European Ceramic Society*. 21 (12) (2001) pp. 2259-2266.
- [Garrido 2004 A] L. B. Garrido, E. F. Aglietti, Reaction-sintered mullite-Zirconia composites by colloidal processing of alúmina-Zircon-CeO<sub>2</sub> mixtures *Materials Science and Engineering A*. 369 (1-2) (2004) pp. 250-257.
- [Garrido 2006 B] L. B. Garrido, E. F. Aglietti, L. Martorello, M. A. Camerucci, A. L. Cavalieri, Hardness and fracture toughness of mullite-Zirconia composites obtained by slip casting, *Materials Science and Engineering: A*. 419(1-2) (2006) pp. 290-296.
- [Garvie 1965] R. Garvie, Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite. Size Effect. *J. Phys. Chem.* 69 (1965) pp. 1238-1243.
- [Garvie 1975] R. Garvie, R. Hannick, R. Pascoe “Ceramic Steel” *Nature*, 258 (1975) pp. 703-704.
- [Garvie 1979] R. C. Garvie, Improved thermal shock resistant refractories from plasma dissociated Zircon, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) pp. 817.
- [Garvie 1981] R. C. Garvie: “Structural Applications of ZrO<sub>2</sub>-Bearing Materials”, *Advances in ceramics Vol. 2, “Science and Technology of Zirconia”*, Ed. N. Claussen, M. Ruhle. (TACS) (1981).
- [Gascon 1970 B] J. Gascon, Production of Zircónium based ceramic pigments containing iron, US pat. No 3528834, (1970).
- [Gascon 1970] J. Gascon, Preparation of coloured ceramic pigments based on synthetic Zircon. US pat. No 3528835, (1970).
- [Gasser 2005] A. Gasser, K. Terny-Rebeyrotte, P. Boisse, J. Poirier A multi-scale approach for refractory structure modeling. In: Smith JD, editor. *Proceedings of the unified international technical conference on refractories. The American Ceramic Society*.(2005). pp. 998–1002.
- [Gaubil 1996] M. Gaubil, Estudio de la solidificación de materiales refractarios pertenecientes al sistema cuaternario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, Tesis Doctoral: INSA de Lyon, 1996.
- [Gault 1985] C. Gault, F. Platon, D. L. Bras, Ultrasonic measurement of Young' modulus of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based refractories at high temperatures. *Materials Science and Engineering*. 74 (1) (1985) pp. 105-111.
- [Gault 1988] C. Gault, Ultrasonic non-destructive evaluation of microstructural changes and degradation of ceramics at high temperatures. Non-destructive monitoring of materials properties. In. Holbrook, I. , Bussiere, I. F., *Nondestructive monitoring of materials properties: symposium held November 28-30, 1988, Boston, Massachusetts, U. . A. . Pittsburgh, Pa.: Materials Research Society*. (1989) pp. 263-274.

- [Gilbert 2008 A] A. Gilbert, K. Kokini, . Sankarasubramanian, Thermal fracture of Zirconia-mullite composite thermal barrier coatings under thermal shock: An experimental study, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) pp. 2152-2161.
- [Gilbert 2008 B] A. Gilbert, K. Kokini, . Sankarasubramanian, Thermal fracture of Zirconia-mullite composite thermal barrier coatings under thermal shock: A numerical study, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2008) pp. 91-98.
- [Gimenez 1993] M. Gimenez, G. Fantozzi, R. Torrecillas, . Moya, . De aza, High temperature anelastic relaxation of dense Zircon bodies. *Material Science Forum*. 119-121 (1993) pp. 347-352.
- [Glandus 1997] J. C. Glandus, F. Hugot, Thermo-mechanical behavior of structural ceramics submitted to mild thermal shocks, *Proceedings of Euroceramics*. 5 (1997) pp. 619-622.
- [Glenny 1958] E. Glenny, M. Royston, Transient Thermal Stresses Promoted by the Rapid Heating and Cooling of Brittle Circular Cylinders, *Trans, Br. Beram. Soc.* 57 (1958) pp. 645-677.
- [Greca 1991] M. C. Greca, J. V. Emiliano, A. M. Segadaes, Phase equilibrium relationships in the system  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$ . An update, *Key Engineering Materials*, 53-55 (1991) pp. 58-63.
- [Green 1989] D. Green, R. Hannik, M. Swain, *Transformation Toughening of ceramics*. Boca Raton, USA CRC Press Inc. (1989).
- [Gupta 1972] T. Gupta, Strength Degradation and Crack Propagation in Thermally Shocked  $Al_2O_3$ , *Journal of the American Ceramics Society*. 55(6) (1972) pp. 249-253.
- [Gupta 1973] T. Gupta, Microstructural Dependence of Fracture in Alumina subjected to Thermal Shock, *Sci. of Ceramics, J. Soc. Fran. Cer.* (1973) pp. 73-86.
- [Haldar 2005] M. K. Haldar, B. Mukherjee, A. Ghosh, Properties of Zirconia-mullite composite derived from sillimanite beach sand *Industrial Ceramics*, 25 (2) (2005) pp. 113-117.
- [Hamidouche 1996] M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Osmani, R. Torrecillas, G. Fantozzi, Thermomechanical behaviour of mullite-Zirconia composite, *Journal of the European Ceramic Society*. 16 (4) (1996) pp. 441-445
- [Hamidouche 2003] M. Hamidouche, N. Bouaouadja, C. Olagnon and G. Fantozzi, Thermal shock behaviour of mullite ceramic, *Ceramics International*. 29 (6) (2003) pp. 599-609.
- [Hamidouche 2007] M. Hamidouche, N. Bouaouadja, R. Torrecillas, G. Fantozzi, Thermomechanical behavior of a Zircon-mullite composite, *Ceramics International*. 33 (2007) pp. 655-662.
- [Han 2007] J. C. Han, Thermal shock resistance of ceramic coatings, *Acta Materialia*. 55 (10) (2007) pp. 3573-3581
- [Harmuth 1994] H. Harmuth, E. Tsechegg, "Fracture Mechanical Characterization of ordinary Ceramic Refractory Materials" *Veitsch-Radex-Rundschau* 1-2 (1994) pp. 465-542.
- [Hasselman 1963 A] D. P. H. Hasselman, Thermal Shock by Radiation heating, *Journal of the American Ceramics Society*. 49 (5) (1963) pp. 229-234.
- [Hasselman 1963 B] D. P. H. Hasselman, Elastic Energy and Surface Energy as Design Criteria of thermal Shock, *Journal of the American Ceramics Society*. 46 (11) (1963) pp. 535-540.
- [Hasselman 1967] D. P. H. Hasselman, Approximate Theory of thermal Stress resistance of Brittle Ceramics involving Creep, *Journal of the American Ceramics Society*. 50 (9) (1967) pp. 454-457

- [Hasselmann 1969 A] D. P. H. Hasselmann, Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics, *Journal of the American Ceramics Society*.52 (1969) pp. 600–604.
- [Hasselmann 1969 B] D. P. H. Hasselmann, Griffith Criterion and Thermal Shock Resistance of Single-Phase versus Multiphase Brittle Materials, *Journal of the American Ceramics Society*. 52 (5) (1969) pp. 288-289.
- [Hasselmann 1969 C] D. P. H. Hasselmann, Micromechanics Thermal Stresses and Thermal Stress Resistance of Porous Brittle Ceramics, *Journal of the American Ceramics Society*. 54 (4) (1969) pp. 215-216.
- [Hasselmann 1970] D. P. H. Hasselmann, Thermal stress resistance parameters of brittle refractory ceramics: A compendium, *American Ceramics Society Bulletin* 49 (12) (1970) pp. 1033-1037.
- [Hasselmann 1971] D. P. H. Hasselmann, Thermal Stress Crack Stability and Propagation in Severe Environments, *Ceramics in Severe Environments, Mat. Sci. and Res.* 5 (1971) pp. 89-103.
- [Hasselmann 1978] D. P. H. Hasselmann. Figures-of-merit for the thermal stress resistance of high-temperature brittle materials: a review. *Ceramics International*.4 (1978) pp. 147-150.
- [Hasselmann 1979] D. P. H. Hasselmann, J. Singh, Analysis of Thermal Stress Resistance of Microcracked Brittle Materials, *Ceram. Bull*, 58 (9) (1979) pp. 856-860.
- [Hasselmann 1985] D. P. H. Hasselmann, Thermal stress resistance of engineering ceramics, *Materials Science and Engineering*, 71 (1985) 251-264.
- [Hathaway 1983] A. J. C. Hathaway, R. Holmes, R. Peters, Effective use of Zircon opacifiers. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 4 (11-12) (1983) pp. 1036-1046.
- [Hencke 1984] H. Hencke, J. Thomas, D. Hasselmann, Role of Materials Properties in the thermal Stress, Fracture of Brittle Ceramics Subjected to Conductive Heat Transfer, *Journal of the American Ceramics Society*. 67 (1984) pp. 393-395.
- [Hennige 1999] V. D. Hennige, J. Hausselt, H. J. Ritzhaupt-Kleissl, Windmann T. Shrinkage-free ZrSiO<sub>4</sub>-ceramics: characterisation and applications, *Journal of the European Ceramic Society*. 19 (1999) pp. 2901–2908.
- [Heritage 1988] K. Heritage, C. Frisby, A. Wolfenden, Impulse excitation technique for dynamic flexural measurements at moderate temperature. *Rev. Sci. Instrum.* 59 (6) (1988) pp. 973-974.
- [Hesse 1984] H. Hesse, . Hansel, Experiences with ceramic-bonded Zircon-mullite materials in feeder fore hearths, *Glass international*. 12 (1984) pp. 25-33.
- [Heuer 1981] Ed. A. H. Heuer, L. W. Hobbs. The American Ceramic Society. (1981) USA.
- [Heuer 1982] A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Ruhle, Stability of Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Particles in Ceramic Matrices *Journal of the American Ceramic Society*. 65 (12) (1982) pp. 642-650.
- [Heydeckea 2007] G. Heydeckea, F. Butza, J. R. Binderc, J. R. Struba, Material characteristics of a novel shrinkage-free ZrSiO<sub>4</sub> ceramic for the fabrication of posterior crowns, *Dental Materials*. 23 (2007) pp. 785–791.
- [Hild 1994] F. Hild, J. Domergue, F.A. Leckie, A.G. Evans, Tensile and flexural ultimate strength of fiber-reinforced ceramic-matrix composites, *International Journal of Solids and Structures*. 31 (7) (1994), pp. 1035-1045.
- [Hirvonen 2006] A. Hirvonen, R. Nowak, Y. Yamamoto, T. Sekino, K. Niihara, Fabrication, structure, mechanical and thermal properties of Zirconia-based ceramic nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (8) (2006) pp. 1497-1505.
- [Hoggard 1990] D. Hoggard, B. Park, K. Han, R. Morrison, . Slasor, O'-Zirconia and its refractory application, *American Ceramic Society Bulletin*, 69 (7) (1990) pp. 1163-1166.

- [Holmstrom 1989] M. Holmstrom, T. Chartier, P. Boch, Reaction-sintered ZrO<sub>2</sub>-mullite composites, *Materials Science and Engineering: A*, 109, Proceedings of the Symposium on Ceramic Materials Research, (1989) pp. 105-109.
- [Howard 1989] A. Howard, K. D. Preston, in *Modern Powder Diffraction*, eds. D. L. Bish and J. E. Post, The Mineralogical Society of America, Washington, DC. 20 (1989) pp. 217-275.
- [Hugot 2007] F. Hugot, J. C. Glandus, Thermal shock of alumina by compressed air cooling, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) pp. 1919-1925.
- [Husovic 999] T. Volkov-Husovic R. M. Jancic, M. Cvetkovic, D. Mitrakovic, Z. Popovic Thermal shock behavior of alumina based refractories: fracture resistance parameters and water quench test, *Materials Letters*. 38 (1999) pp. 372-378.
- [Husovic 2006] T. Volkov Husovic, Thermal Stability testing of refractory specimen, *Journal of testing and evaluation*. 30 (6) (2006) pp. 570-573.
- [Hutchinson 1987] J. W. Hutchinson, Crack tip shielding by micro-cracking in brittle solids, *Acta Metall*. 35 (1987) pp. 1605-1619.
- [Hutchinson 1989] J. W. Hutchinson, Mechanisms of toughening in ceramics. *Theoretical and Applied Mechanics*, Ed. P. Germain, M. Piau, y D. Caillerie, Elsevier (1989).
- [IRAM 12513] IRAM (Instituto de Racionalización de Materiales), Ladrillos refractarios. Método de ensayo para determinar la desintegración por choque térmico. (1974)
- [Ishitsuka 1989] M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada, Thermal shock fracture behaviour of ZrO<sub>2</sub> based ceramics, *Journal of Materials Science*, 24 (11) (1989) pp. 4057-4061.
- [Itoh 1994] T. Itoh, Zircon ceramics prepared from hydrous Zirconia and amorphous silica. *J. Mater. Sci. Lett*. 13 (1994) pp. 1661-1663.
- [Jaeger 2001] H. Jaeger, M. P. Rambo, R. E. Klueg, Hyperfine interaction of metamict Zircon studied by PAC spectroscopy, *Hyperfine Interactions*, 136-137 (3-8) (2001) pp. 515-521.
- [Jaeger 2005] H. Jaeger, K. . Pletzke, . P. McBride, Perturbed angular correlation study of naturally occurring Zircon with very small impurity concentrations, *Hyperfine Interactions*, 158 (1-4) (2005) pp. 267-271.
- [Jang 2007] K. H. Jang, B. R. Cho, Influence of Zircon addition on thermal shock resistance of ZTA for plasma reactors, *Materials Science Forum*, 544-545 (2007) pp. 379-382.
- [Jin 1995] Z. H. Jin, Y. W. Mai. Effects of damage on thermal shock strength behavior of ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 78 (1995) pp. 1873-81.
- [Jin 1998] Y. P. Jin, Thermal and mechanical properties of porous Y-PSZ/Zircon composites, *Materials Research Innovations*. 1 (4) (1998) pp. 227-230.
- [Jin 1999] Z. H. Jin, R. C. Batra, Thermal shock cracking in a metal-particle-reinforced ceramic matrix composite. *Eng. Fract. Mech*. 62 (1999) pp. 339-50.
- [Jin 2006] Xue-Jun Jin, Martensitic transformation in Zirconia containing ceramics and its applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9 (6) (2005) pp. 313-318.
- [Joliet 1986] B. Joliet, F. Cambier, L. Dapra, C. Leblud, A. Leriche, Microstructural and mechanical characterisation of mullite Zirconia containing Ytria, *Journal de Physique, colloque C1, supplément au 2* 47 (1986) pp. 723- 728.
- [Kaiser 2008] A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle, Thermal stability of Zircon (ZrSiO<sub>4</sub>), *Journal of the European Ceramic Society*. 28 (11) (2008) pp. 2199-2211.
- [Kalantar 2008] M. Kalantar, G. Fantozzi, Thermo-mechanical properties of ceramics: Resistance to initiation and propagation of crack in high temperature, *Materials Science and Engineering: A*. 472 (1-2) (2008) pp. 273-280.

- [Kamiya 1993] N. Kamiya, Thermal proof test of ceramics. In: G. A. Schneider and G. Petzow, Editors, Thermal Shock and Thermal Fatigue Behaviour of Advanced Ceramics, Kluwer Academic Publishers (1993) pp. 473–482.
- [Kanno 1988] Y. Kanno, T. Suzuki, Estimation of formation mechanism of spherical fine  $ZrO_2$ - $SiO_2$  particles by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Mat. Sci. Lett.* 7 (1988) pp. 3067–3072.
- [Kapuri 1996] N. Kapuri, K. N. Rai, G. . Upadhyaya, Sintering of fused mullite based particulate composites containing Zirconia *Materials and Manufacturing Processes*, 11 (1), (1996) pp. 137-151.
- [Kapuri 1996] N. Kapuri, K. Rai, G. Upadhyaya, Sintered mullite-ZrO<sub>2</sub> composites prepared through different routes, *Interceram.* 45 (6) (1996) pp. 427.
- [Karaulov 1986] A. G. Karaulov, N. M. Mikhal'chuk, Effect of Zircon and aluminum oxide additions on the sintering and properties of baddeleyite refractories *Refractories*. 27 (9-10), (1986) pp. 562-565.
- [Karklit 1969] A. K. Karklit, Alekseeva, A. N. Peculiarities of the densification of Zircon refractories in firing, *Refractories*. 10 (5-6) (1969) pp. 299-302.
- [Kato 1986] K. Kato, N. Araki, The corrosion of Zircon and Zirconia refractories by molten glasses *Journal of Non-Crystalline Solids*, 80 (1-3) (1986) pp. 681-687.
- [Kelly 1997] H.W. Kelly, P. Lazotto, A. N. Ruh, R. Heuer, J. K. Zangvil, Thermal shock resistance of mullite and mullite-  $ZrO_2$ - $SiC$ -whisker composites, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 18 (3 A) (1997) pp. 195-203.
- [Kelly 2002] P. Kelly, L. F. Rose, The Martensitic Transformation in ceramics-its role in transformation toughening, *Progress in Materials Science*. 47 (2002) pp. 463-557.
- [Khor 1998] K. A. Khor, Y. Li, Effects of mechanical alloying on the reaction sintering of  $ZrSiO_4$  and  $Al_2O_3$ , *Materials Science and Engineering A*. 256, 1-2, 15 (1998) pp. 271-279.
- [Khor 2003] K. A. Khor, L. G. Yu, Y. Li, Z. L. Dong, Z. A. Munir, Spark plasma reaction sintering of  $ZrO_2$ -mullite composites from plasma spheroidized Zircon/alúmina powders, *Materials Science and Engineering A*. 339 (1-2) (2003) pp. 286-296.
- [Kichizaemon 1999] Kichizaemon, Raku Museum Catalogue, Humberto Allemandi & C. 1999.
- [Kingery 1955] W. D. Kingery, Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials, *Journal of the American Ceramics Society*. 38 (1) (1955) pp. 3-15.
- [Kingery 1959 A] W. Kingery, Thermal Stress Resistance, property, Measurements at high Temperature, John Wiley and Sons Inc. NY, (1959) pp. 185-215.
- [Kingery 1959 B] W. Kingery, Property measurements at high temperatures, John Wiley and Sons Inc., NY (1959) pp. 265-267.
- [Kingery 1976] W. Kingery, H. Bowed, D. Uhlman, Thermal and Compositional Stress, Introduction to Ceramics, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons Inc. NY, (1976) pp. 816-844.
- [Kinikoglu 1993] S. Kinikoglu, M. Marsoglu, Production of mullite-Zirconia ceramic composites by reaction sintering, *International Journal of Materials and Product Technology*. 8 (1) (1993) pp. 43-48.
- [Kinikoglu 1994] S. Kinikoglu, M. Maroglu, Effect of SrO on densification and mechanical properties of reaction-sintered mullite-Zirconia, *Journal of the European Ceramic Society*. 14 (1) (1994) pp. 45-51.
- [Kirby 1993] Kirby, L. Stern, Experimental dynamic metamorphism of mineral single crystals, *Journal of Structural Geology*. 15 (1993) pp. 1223-1240.
- [Kitaoka 2004] H. Kitaoka, Y. Matsushima, C. Chen, H. Awaji, Thermal cyclic fatigue behavior of porous ceramics for gas clearing (2004) *Journal of the American Ceramic Society*. 87 (5) pp. 906-913.

- [Knauder 1990] J. Knauder, R. Rathner, Thermo-mechanical analysis of basic refractories. Radex-Rundschau 10 (1990) pp. 4-10.
- [Knauft 1957] R. W. Knauft, K. W. Smith, E. A. Thomas, W. C. Pittman, Bonded mullite and Zircon refractories for the glass Industry. Bull. A. Ceram. Soc. 36 (11) (1957) pp. 1
- [Knoblauch 2000] V. Knoblauch, G. A. Schneider, G. Schneider, H. Boder, Evaluation of the thermal shock behaviour of tape cast ceramic substrates by means of lamp irradiation, Journal of the European Ceramic Society. 20 (1) (2000) pp. 57-66.
- [Knudsen 1962] F. P. Knudsen, Effect of porosity on Young's modulus of alumina, Journal of the American Ceramic Society. 45 (2) (1962) pp. 94-95.
- [Ko 2001 A] Y. C. Ko, Influence of the total fines contents on the thermal shock damage resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-spinel castables, Ceramics International. 27 (2001) pp. 501-507.
- [Ko 2001 B] Y. C. Ko, W. H. Horng, C. H. Wang and L. C. Chieh Teng, Fines content effects on the thermal shock resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinel Castables, Chin. Steel Tech. Rep. 15 (2001) pp. 7-14.
- [Koh 2004] Young-Hag Koh, Hae-Won Kim, Hyoun-Ee Kim, John W. Halloran, Thermal shock resistance of fibrous monolithic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BN ceramics, Journal of the European Ceramic Society. 24 (2004) pp. 2339-2347.
- [Kondih 1993] I. Kondih, T. Tanaka, N. J. Tamari, Gram. Sot. Jpn, 101 (3) (1993) pp. 369.
- [Konsztowicz 1993] K. J. Konsztowicz, Acoustic emission amplitude analysis in crack growth studies during thermal shock of ceramics. In: G. A. Schneider and G. Petzow, Editors, Thermal Shock and Thermal Fatigue Behaviour of Advanced Ceramics, Kluwer Academic Publishers (1993) pp. 429-441.
- [Koyama 1994] Toshiyuki Koyama, Shigeo Hayashi, Atsuo Yasumori, Kiyoshi Okada, Preparation and characterization of mullite-Zirconia composites from various starting materials, Journal of the European Ceramic Society. 14 (4) (1994) pp. 295-302.
- [Koyama 1996] T. Koyama, . Hayashi, A. Yasumori, K. Okada, M. Schmucker, H. Schneider, Microstructure and mechanical properties of mullite/Zirconia composites prepared from alumina and Zircon under various firing conditions, Journal of the European Ceramic Society. 16 (2) Mullite '94, (1996) pp. 231-237.
- [Kriven 1981] W.M.Kriven, W.L.Fraser, , S.W. Kennedy, Martensite Crystallography of tetragonal zirconia (1981) Advances in Ceramics, Vol 3, Science and Technology of Zirconia, 3, pp. 82-97
- [Kriven 1982] W. Kriven, Proceedings of an international Conference on Solid-Solid phase transformation, CM University USA 1982.
- [Kriven 1986] W. Kriven, Tailoring multiphase and Composite Ceramics, Plenum Publishing Corporation (1986) pp. 223.
- [Kriven 1988] W. Kriven, Possible Alternative Transformation Tougheners to Zirconia: Crystallographic Aspects, Journal of the American Ceramic Society. 71 (1988) pp. 1021.
- [Kubota 1988] Y. Kubota and H. Takagi, "Preparation and Mechanical Properties of Mullite-Zirconia Composites"; pp. 999-1005 in Advances in Ceramics, 24B, Science and Technology of Zirconia III. Edited by . Somiya, N. Yamamoto, and H. Yanagida. American Ceramic Society. Westerville, OH, (1988).
- [Kubler 1997] J. Kubler, Fracture toughness of ceramics using the SEVNB method: Preliminary results, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 18 (4 B) (1997) pp. 155-162.
- [Kyaw 1995] Kyaw, Than Min, Okamoto, Yasunori, Hayashi, Kunio Thermal conductivity of mullite-Zirconia composites, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan, 103 (1995) pp. 1289-1292.

- [Landis 1999] E. N. Landis, E. N. Nagy, D. T. Keane and G. Nagy, Technique to measure 3D work-of-fracture of concrete in compression, *J. Eng. Mech.* 6 (1999) pp. 599–605.
- [Landis 2005] E. N. Landis, Towards a physical damage variable for a heterogeneous quasi-brittle material, *Proceedings of 11th International Conference on Fracture Turin*, March 20–25, 2005 (2005) pp. 1150.
- [Lanin 2003] A. G. Lanin, E. L. Muravin, V. P. Popov, V. N. Turchin, Thermal shock resistance and thermal-mechanical processing of sapphire, *Journal of the European Ceramic Society*.23 (2003) pp. 455–468.
- [Larson 1975] D. R. Larson, D. P. H Hasselman, *Transactions British Ceramic Soc.* 74 (2) (1975) pp. 59
- [Lataste 2005] Emile Lataste, *Comportement mecanique et endommagement de refractaires electrofondus sous sollicitation thermomecanique*, Tesis Doctoral : INSA de Lyon, 2005
- [Latella 2006] B. A. Latella and L. Tainshun, The initiation and propagation of thermal shock cracks in graphite, *Carbon* 44 (14) (2006) pp. 3043–3048.
- [Lathabai 1996] S. Lathabai, D. G. Hay, F. Wagner, N. Claussen, Reaction-bonded mullite/Zirconia composites, *Journal of the American Ceramic Society*. 79 (1) (1996) pp. 248-256.
- [Leach 1940] Bernard Leach, *A potter' book* (1940)
- [Leatherland 1996] J. L. Leatherland and R. D. Rawlings, Thermal shock testing of alumina graphite refractories, *Proceedings of Steelmaking Conference*. (1996) pp. 409–418.
- [Lee 1992] Won Jae Lee, Eldon D. Case, Comparison of saturation behavior of thermal shock damage in a variety of brittle materials, *Materials Science and Engineering: A*, 154, (1) (1992) pp. 1-9.
- [Lee 1994] W. E. Lee and W. M. Rainforth, *Ceramic Microstructures: Property Control by Processing*, Chapman and Hall, London, UK (1994) pp. 580.
- [Lee 2004] J. K. Lee, J. H. Lee and . P. Lee, Nondestructive evaluation of damage behavior of ceramic under thermal shock cycle, *Key Eng. Mater.* 270–273 (2004) pp. 497–502.
- [Lee 2008] Keun Bong Lee, Seung Hwa Jung, Ju Sung Lee, Gyung Pyo Hong, Bum Rae Jo, Jong Su Moon and Jong Bong Kang, Effect of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Clay Additions on the Sintering Characteristics of Zircon, *Kor. J. Mater. Res.* 18 (7) (2008) pp. 352-356.
- [Lenz 1982] L. K. Lenz, A. H. Heuer, Stress-Induced Transformation During Subcritical Crack Growth in Partially Stabilized Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, 65 (11) (1982) (C192) pp. 1551-2916.
- [Lessing 1975] P.A. Lessing, R.S. Gordon, K.S. Mazdiyasi, Creep of polycrystalline mullite, *Journal of the American Ceramics Society*. 58 (3/4) (1975) pp. 149–153.
- [Lewis 1983] D. Lewis III, Thermal shock and thermal shock fatigue testing of ceramics with the water quench test, *Fracture Mechanics of Ceramics*. 6 (1983) pp. 487-496
- [Li 2004] B. Li, A. Mandelis, Z. Z. Kish, Photothermal investigation of the thermal shock behavior of alumina ceramics for engine components, *Journal of Applied Physics*, 95 (3) (2004) pp. 1042-1049.
- [Li 2007] Jun Li, Shengru Qiao, Dong Han, Mei Li, Damage behaviors of TiAl alloy under thermal fatigue and thermal cycling with dead-load, *Materials Science and Engineering: A*. 471 (1-2) (2007) pp. 106-112.
- [Liang 2008] Shu-quan Liang, Jie Zhong, Xiao-ping Tan, Yan Tang, Mechanical properties and structure of Zirconia-mullite ceramics prepared by in-situ controlled crystallization of Si-Al-Zr-O amorphous bulk, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 18 (2008) pp. 799-803.

- [Lin 2001] Yung-Jen Lin, Yi-Chi Chen, Fabrication of mullite composites by cyclic infiltration and reaction sintering, *Materials Science and Engineering A*. 298 (1-2) (2001) pp. 179-186.
- [Liu 2006] Ning Liu, Min Shi, YuPeng Yuan, Sheng Chao, JianPing Feng, P. Majewski, F. Aldinger, Thermal shock and thermal fatigue study of Sr- and Mg-doped lanthanum gallate, *International Journal of Fatigue*. 28 (3) (2006) pp. 237-242.
- [Lu 1998] T. Lu, N. Fleck, The thermal Shock Resistance of Solids, *Acta mater*. 46 (13) (1998) pp. 4755-4768.
- [Lusar 2001] M. Lusar, J. Calbo, J. Badenes, M. Tena, G. Monros, Synthesis of iron Zircon coral by coprecipitation routes. *J. Mater. Sci*. 36 (2001) pp. 153-163.
- [Lutz 1991] E. Lutz, M. Swain, N. Claussen, Thermal shock behavior of duplex ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 74 (1) (1991) pp. 19-24.
- [Ma 2006] Xiao-Dong Ma, Tadashi Ohtsuka, Shigeo Hayashi, Zenbe-e Nakagawa, The effect of BN addition on thermal shock behavior of fiber reinforced porous ceramic composite, *Composites Science and Technology*. 66 (2006) pp. 3089-3093.
- [Maitra 2006] S. Maitra, A. Rahaman, A. Sarkar, A. Tarafdar, Zirconia-mullite materials prepared from semi-colloidal route derived precursors, *Ceramics International*. 32 (2) (2006) pp. 201-206.
- [Marenovic 2008] Stanisava Marenovic, Marija Dimitrijevic, Tatjana Volkov Husovic, Branko Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramics International*. 34 (8) (2008) pp. 1925-1929.
- [Mari 1998] Eduardo Mari, *Los materiales cerámicos, Argentina (1998), Librería y Editorial Alsina*.
- [Matthews 1999] S. Matthews, G. Pickrell, New generation of low-mass kiln furniture. *American Ceramic Society Bulletin*, 78 (2) (1999) pp. 77-78
- [Mazzei 2000] A. C. Mazzei, J. A. Rodrigues Alumina-mullite-Zirconia composites obtained by reaction sintering: Part I microstructure and mechanical behaviour (2000) *Journal of Materials Science*, 35 (11) pp. 2807-2814.
- [Melnikova 1985] I. G. Melnikova, T. A. Nesterova, I. V. Razdol'skaya, Zircon refractories for glass-melting, *Glass and Ceramics*, 42 (7) (1985) pp. 295-298.
- [Melnikova 1987] I. G. Melnikova, I. V. Razdol'skaya, E. M. Dolivo-Dobrovolskaya, T. A. Nesterova, Physical and technological properties of a Zircon ceramic *Glass and Ceramics*, 44 (1) (1987) pp. 26-29.
- [Melo 1985] M. F. Melo, J. Moya, P. Pena, De aza, Multicomponent toughened ceramic materials obtained by reaction sintering. Part 3 : system  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ , *J. Mater. Sci*. 20 (8) (1985) pp. 2711-2718.
- [Meyer-Rau 2005] S. Meyer-Rau, R. Telle, Testing strategies for corrosive interactions of ceramics with semi-solid and molten metal alloys, *Journal of The European Ceramics Society*. 25 (2005) pp. 1049-1055.
- [Michelmore 1986] A. G. Michelmore, From mineral sands to ceramic steel. *Symposia Series - Australasian Institute of Mining and Metallurgy*. (1986) pp. 153-156.
- [Mignard 1995] F. Mignard, C. Olagnon and G. Fantozzi, Acoustic emission monitoring of damage evaluation in ceramics submitted to thermal shock, *Journal of The European Ceramics Society*. 15 (1995) pp. 651-653.
- [Milenkova 1986] I. Milenkova, T. Nesterova, I. Razdolskaya, Zircon Refractories for Glass melting (review), *Science for the Glass Industry*. (1986) pp. 295-298
- [Miranzo 1985] P. Miranzo, P. Pena, J. Moya, de aza, Multicomponent toughened ceramic materials obtained by reaction sintering. Part 2 : system  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-MgO$ , *J. Mater. Sci*. 20 (8) (1985) pp. 2702-2710.

- [Mitra 1985] B. L. Mitra, M. K. Banerjee, N. C. Biswas, P. Aggarwal, Development and study of zirco-mullite ceramics. Transactions of the Indian Ceramic Society. 44 (2) (1985) pp. 33-34
- [Mizutani 1995] Y. Mizutani, T. Nishikawa, T. Fukui and M. Takatsu, Thermal shock fracture of ceramic disc under rapid heating, J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 103 (5) (1995) pp. 525-528.
- [Moore 1991] R. Moore, "Topical Issue", Journal of the American Ceramics Society. 74, (1991) pp. 2341.
- [Moreno 1986] R. Moreno, J. Moya, J. Requena, Slip casting of Zircon, Journal of Materials Science Letters. 5 (2) (1986) pp. 127-128.
- [Moreno 1988] R. Moreno, J. Moya, J. Requena, Taylor D. (Ed. ), Science of Ceramics, vol. 14, The Institute of Ceramics, Stoke-on Trent, UK, (1988) pp. 849.
- [Moreno 1990] R. Moreno, J. . Moya, J. Requena, Slip casting of Zircon. Effect of iron impurities on rheology (1990) Ceramics International. 16 (2) pp. 115-119.
- [Moreno 1991] R. Moreno, J. . Moya, J. Requena, Slip casting of Zircon by using an organic surfactant. Ceramics International. 17 (1991) pp. 37-40.
- [Mori 1989] J. Mori, N. Watanbe, M. Yoshimura, Y. Oguchi, T. Kawakami, A. Matsuo, "Materials desing of monolithic refractories for steel ladle", Anales UNITECR, (1989) pp. 541-553.
- [Mori 1990] Mori, Toshiyuki, Hoshino, Hirokuni, Yamamura, Hiroshi, Kobayashi, Hidehiko, Mitamura, Takashi Mechanical properties of high purity sintered ZrSiO<sub>4</sub>, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society.of Japan, 98 (9) (1990) pp. 1017-1022.
- [Mori 1991] Mori, Toshiyuki, Yamamura, Hiroshi, Kobayashi, Hidehiko, Mitamura, Takashi Sintering of high purity ZrSiO<sub>4</sub> powder, Journal of the Ceramic Society.of Japan. International ed. 99 (11) (1991) pp. 1058.
- [Mori 1992] J. Mori, N. Watanabe, M. Yoshimura, Y. Oguchi, T. Kawakami, A. Matsuo, Material design of monolithic refractories for steel ladle, American Ceramic Society.Bulletin, 69 (7) (1990) pp. 1172-1176.
- [Morita 1993] N. Morita, Generation and propagation behavior of laser induced thermal cracks, J. Ceram. Soc. Jpn. 101 (5) (1993) pp. 522-527.
- [Munz 1980] D. Munz, R. T. Bubsey, J. L. Shannon, Jr. , "Fracture Toughness Determination of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Four-Point-Bend Specimens with Straight-Through and Chevron Notches," Journal of American Ceramic Society. 63 (5-6) (1980) pp. 300-305.
- [Nagano 1992] T. Nagano, H. Kato, Fumihiko Wakai, Superplasticity of mullite-Zirconia composite, Journal Journal of Materials Science, 27 (13) (1992) pp. 3575-3580.
- [Naher 2006] . Naher, A. . M. A. Haseeb, A technical note on the production of Zirconia and Zircon brickfrom locally available Zircon in Bangladesh, Journal of Materials Processing Technology 172 (2006) pp. 388-393.
- [Nakayama 1966] J. Nakayama, M. Ishizua, Experimental Evidence for Thermal Shock Damage Resistance, Am. Ceram. Soc. Bull. 45 (7) (1966) pp. 666-669.
- [Nakayama 1974] J. Nakayama, Thermal Shock Resistance of ceramic Materials, Frac. Mech. Of Ceramics, Vol. 2 Plenum Press, NY (1974) pp. 759-778.
- [Nature 1917] The use of Zirconia as a refractory material, Nature, 99 (1917) pp. 375-376. (sin autor)
- [Nelson 1997] M. Nelson, G. Duvierre, A. Zanoli, High Zirconia fused cast refractories improve glass melting. The Glass Researcher. 6 (1) (1997) pp. 4-8.

- [Nieto 2004] M. Nieto, R. Martínez, L. Mazerolles, C. Baudin, Improvement in the thermal shock resistance of alumina through the addition of submicron-sized aluminium nitride particles, *Journal of the European Ceramic Society*.24 (2004) pp. 2293–2301.
- [Nihara 1982] K. Nihara, J. Singh, D. Hasselman, Observation of the Characteristics of a fluidized Bed for thermal Shock Testing of Brittle Ceramics, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) pp.2553-2559.
- [Nishiyawa 1978] Z. Nishiyawa, *Martensitic Transformation*, NY, Academic Press, Inc. 1978.
- [Nonnet 1999] E. Nonnet, N. Lequeux, P. Boch, Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C, *Journal of the European Ceramic Society*. 19 (1999) pp. 1575-1583.
- [Nose 1988] T. Nose, T. Fuji, Evaluation of Fracture Toughness for Ceramic Materials by a Single-Edge-Pre-cracked-Beam Method, *Journal of American Ceramic Society*. 71 (5) (1988) pp. 328-333.
- [O'Connor 1988] B. H. O'Connor, M. D. Raven, Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powder mixtures. *Powder Diffraction*. 3 (1988) pp. 2-6
- [O'Connor 2007] J. O'Connor, E. Robertson, "Ehrenfried Walter Von Tschirnhaus. <http://www.history.mcs.standrews.ac.uk/history/mathematicians/schirnhaus.html>.
- [Oguma 1986] M. Oguma, C. Fairbanks, D. Hasselman, Thermal Stress Fracture of Brittle Ceramics, by Conductive Heat Transfer in a Liquid Metal Quenching Medium, *Journal of the American Ceramics Society*. 69 (1986) pp. C-87.
- [Oguma 1990] M. Oguma, I. Tanabe: Non Destructive Evaluation of Crack Extension in UO<sub>2</sub> Pellets Subjected to thermal Shock at various Thermal differences, *Br. Ceram. Trans. J.* 89 (1990) pp. 167-170.
- [Orange 1985] G. Orange, G. Fantozzi, F. Cambier, C. Leblud, M.R. Anseau, A. Leriche,, High temperature mechanical properties of reaction sintered mullite–Zirconia composites and mullite–alumina–Zirconia composites, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) pp. 2533–2540.
- [Orlova 1981] I. G. Orlova, A. I Gudilina, M. E. Drizheruk, Effect of additives on the thermal-shock resistance of corundum-Zircon refractories, *Refractories*, 22 (5-6) (1981) pp. 344-347.
- [Osendi 1996] M. Osendi, P. Miranzo, J.S. Moya, Mechanical properties of mullite materials, *Journal of The European Ceramics Society*.16 (1996) pp. 217–224.
- [Ozel 2007] E. Ozel, S. Turan, Production of coloured Zircon pigments from Zircon, *Journal of the European Ceramic Society*.27 (2007) pp. 1751–1757
- [Panda 2002 A] P. K. Panda, T. . Kannan, J. Dubois, C. Olagnon, G. Fantozzi, Thermal shock and thermal fatigue study of alumina, *Journal of the European Ceramic Society*. 22 (13) (2002) pp. 2187-2196.
- [Panda 2002 B] P. K. Panda, T. Kannan, J. Dubois, C. Olagnon, G. Fantozzi, Thermal shock and thermal fatigue study of ceramic materials on a newly, developed ascending thermal shock test equipment, *Science and Technology of Advanced Materials* 3 (2002) pp. 327–334.
- [Pandolfelli 1993] V. Pandolfelli, V. Salvini, "Influence of mullite-Zirconia aggregate addition on the thermomechanical properties of high-alumina refractories" *Anales UNITECR*, (1993) pp. 282-291.
- [Park 2005] H. C. Park, T. Y. Yang, . Y. Yoon, R. Stevens, Preparation of Zirconia-mullite composites by an infiltration route, *Materials Science and Engineering A*, 405 (1-2) (2005) pp. 233-238.
- [Pastor 1993] Jose Ygnacio Pastor Caño, *Fractura de materiales cerámicos estructurales avanzados*, Tesis de doctorado Facultad de ciencias físicas departamento de física de materiales universidad Complutense de Madrid ,Madrid, (1993).

- [Pavlik 2001] R. Pavlik Jr, H. J. Holland, E. A. Payzant, Thermal Decomposition of Zircon Refractories, *Journal of the American Ceramics Society.* , 84 (12) (2001) pp. 2930–36
- [Peitl 1999] O. Peitl, E. D. Zanotto, Thermal shock properties of chemically toughened borosilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 247 (1999) pp. 39-49.
- [Pena 1983] P. Pena, J. Moya, . De aza, E. Cardinal, F. Cambier, C. Leblud, M. R. Anseau, Effect of magnesia additions on the reactions sintering of Zircon alumina mixtures to produce Zirconia toughened mullite, 1983, *J. Mater. Sci. Let.* 2 (12) (1983) pp. 772-774.
- [Pena 1985] Pena, P. Miranzo, P. Moya, J. De aza, Multicomponent toughened ceramic materials obtained by reaction sintering. Part 1 :  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ -  $SiO_2$ - $CaO$ , *J. mater. Sci.* 20 (6) (1985) pp. 2011-2022.
- [Petit 2001] F. Petit, P.Descamps, M.Poorteman, F.Cambier, A. Leriche, Mechanical properties of metal reinforced- $Al_2O_3$  based micro and nanocomposites, *Key Engineering Materials*, 206-213 (II) (2001) pp. 981-984.
- [Pettersson 2001] P. Pettersson, Z. Shen, M. Johnsson, M. Nygren, Thermal shock resistance of [alpha]/[beta]-sialon ceramic composites, *Journal of the European Ceramic Society.* 21 (8) (2001) pp. 999-1005.
- [Pettersson 2002 A] P. Pettersson, Z. Shen, M. Johnsson, M. Nygren, Thermal shock properties of [beta]-sialon ceramics, *Journal of the European Ceramic Society.* 22, (8) (2002) pp. 1357-1365.
- [Pettersson 2002 B] P. Pettersson, M. Johnsson, Z. Shen, Parameters for measuring the thermal shock of ceramic materials with an indentation-quench method, *Journal of the European Ceramic Society.* 22 (2002) pp. 1883–1889.
- [Pettersson 2003] P. Pettersson, M. Johnsson, Thermal shock properties of alumina reinforced with Ti(C,N) whisker, *Journal of the European Ceramic Society.* 23 (2003) pp. 309–313.
- [Petty 1970] E. Petty, *Martensite – Fundamentals Technology*, UK Longman Group Ltd. (1970).
- [Plibrico 1984] Akira Nishikawa, *Technology of monolithic Refractories*, Plibrico Japan Company Limited. Japan (1984).
- [Popa 2006] M. Popa, M. Kakihana, M. Yoshimura, J. M. Calderon-Moreno, Zircon formation from amorphous powder and melt in the silica-rich region of the alumina–silica–Zirconia system, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 352 (2006) pp. 5663–5669.
- [Portu 2008] G. de Portu, L. Micele, M. A. Roldan Gutierrez, L. Puppulin, M. C. Munisso, C. Melandri, G. Pezzottiy, New Method to Measure OCal OC Resistance in Ceramics Using a Piezo-Spectroscopic Technique, *Journal of the American Ceramics Society.* 91 (4) (2008) pp. 1316–1318
- [Posarac 2008 A] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Devecerski and B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of The European Ceramics Society.* 6 (2008) pp. 1275–1278.
- [Posarac 2008 B] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, J. Majstorovic, B. Matovic, The ultrasonic and image analysis method for non-destructive quantification of the thermal shock damage in refractory specimens, *Materials & Design*, 30, 8, September 2009, pp. 3338-3343.
- [Prakash 2007] R. Prakash, S. Tripathy, M. Raichur, Dispersion studies of sub-micron Zirconia using Dolapix CE 64, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302 (1-3) (2007) pp. 553-558.

- [Prochazka 1983] . Prochazka, J. . Wallace, N. Claussen, Microstructure of sintered mullite-Zirconia composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 66 (8) (1983) pp. c125-127.
- [Puclin 1995] T. Puclin, W. A. Kaczmarek, B. W. Ninham, Mechanochemical processing of ZrSiO<sub>4</sub> ,*Materials Chemistry and Physics* 40 (1995) pp. 73-81
- [Queiroz 2005] C. M. Queiroz, . Agathopoulos, “The Discovery Of European Porcelain Technology” *Trabalhos de Arqueologia* N°42 (2005) pp. 211-215.
- [Quintela 2003] M. A. Quintela, T. M. F. Melo, I. J. Lage, J. A. Rodrigues and V. C. Pandolfelli, Thermal shock resistance of carbon-containing refractories, *Interceram*, (2003) pp. 40-44.
- [Raabe 2001] J. Raabe, E. Bobryk, V. Petrovsky, Fabrication of mullite-Zirconia composites by microwave sintering of corundum/amorphous silica particles and sol-gel substrates, *Ceramics International*. 27 (1)(2001) pp. 81-84.
- [Radenthein 1990] M. O. Radenthein, Fully automated thermal shock test method for testing fired refractory brick, *Radex-Rundschau* 2–3 (1990) pp. 268–274.
- [Ratto 1999] P. C. Ratto, Technical results and economical considerations on fused cast crown applications for oxyfired furnaces. *Internationall Glass Journal*, 102 (1999) pp. 82-102.
- [Ratto 2002] P. C. Ratto, Réfractaires électrofondus du système AZS: différentes méthodes de fabrication oxydantes et leurs impacts sur le comportement du réfractaire en service. *Verre*, 8 (3) (2002) pp. 22-27.
- [Ravi 1998] B. G. Ravi, V. Praveen, M. Panneer Selvam, K. J. Rao, Microwave-assisted preparation and sintering of mullite and mullite-Zirconia composites from metal organics, *Materials Research Bulletin*, 33 (10) (1998) pp. 1527-1536.
- [Rietveld 1969] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*. 2 (1969) pp. 65-71.
- [Ritcher 1981] M. Richter, E. Von Wistinghausen, Unsterschiddbarkeit von Humusfraktionen in Boden bei unterschiedlicher Bewirtschaufung. *Z. Pfla. Bodenkunde*, 144 (1981) pp. 395-406.
- [Robinson 1971] K. Robinson, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe, "The structure of Zircon: A comparison with garnet", *American Mineralogist*, 56 (1971) pp. 782-790.
- [Robyn 1986] P. Robyn, J. Moreau, G. Soumoy, Selection of Zircon bricks for the superstructure of container glass furnaces by laboratory simulative testing. *InterCeram: International Ceramic Review*, 35 (1986) pp. 65-67.
- [Rocha 2005] E. Rocha-Rangel, Díaz-de-la-Torre, M. Umamoto, H. Miyamoto, H. Balmori-Ramirez, Zirconia-mullite composites consolidated by spark plasma reaction sintering from Zircon and alumina, *Journal of the American Ceramic Society*. 88 (5) (2005) pp. 1150-1157.
- [Rodriguez 1990] Rodriguez-Caravajal “FULLPROF, a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis”, *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France, (1990) pp. 127
- [Roebben 1997] Roebben, G. , et al. , Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room and high temperature. *Rev. Sci. Instrum.* 68 (12) (1997) pp. 4511-4515.
- [Roebben 2003] G. Roebben, B. Basu, J. Vleugels, O. Van der Biest, Transformation-induced damping behaviour of Y-TZP Zirconia ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 23 (3) (2003) pp. 481-489.
- [Rubesa 1999] Rubesa D. Thermal stress fracture and spalling of well blocks in steel ladles – modeling and numerical simulation. *Veitsch-Radex Rundschau*, 2 (1999) pp. 3–24.

- [Rubio 2000] L. Rubio-Puzzo, M. C. Caracoche, M. M. Cervera, P. C. Rivas, A. M. Ferrari, F. Bondioli, Hyperfine Characterization of Pure and Doped Zircóns, *Journal of Solid State Chemistry* 150 (2000) pp. 14-18
- [Rühle 1986] M. Rühle, N. Claussen, A. H. Heuer, Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in  $ZrO_2$  Toughened  $Al_2O_3$ , *Journal of the American Ceramic Society*. 69 (3) (1986) pp. 195-197.
- [Rühle 1987] M. Rühle, A. G. Evans, R. M. McMeeking, P. G. Charalambides and J. W. Hutchinson, Microcrack toughening in alumina/Zirconia, *Acta Metall.* 35 (1987) pp. 1701–1710.
- [Ryshkewitch 1985] E. Ryshkewitch, D. W. Richerson, *Oxide Ceramics: Physical Chemistry and Technology*. Academic Press Inc. USA. 2<sup>nd</sup> Ed. (1985).
- [Sakaguchi, 1991] Sakaguchi, . . et al. , The Poisson' ratio of engineering ceramics at elevated temperature, *Journal of Materials Science Letters*, 10 (1991) pp. 282-284.
- [Sakar 2006] R. Sarkar, A. Ghosh, M. K. Halder, B. Mukherjee, K. Das, Effect of lanthanum oxide on reaction sintering of Zirconia-mullite composites. *American Ceramic Society Bulletin*, 85 (1) (2006) pp. 36-43.
- [Sang-Yeup 2000] Sang-Yeup Park, Biege Saruhan, Hartmut Schneider, Mullite/Zirconia laminate composites for high temperature application, *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (14-15) (2000) pp. 2463-2468.
- [Saody 1991] J. Soady, A. Plint, A quantitative thermal shock approach to the development of magnesia-spinel refractories for the cement kiln, *Proceedings of Unitec 1991*, Aachen, Germany (1991) pp. 443–449.
- [Sarkar 2007] D. Sarkar, Adak, M. C. Chu, J. Chob, N. K. Mitra, Influence of  $ZrO_2$  on the thermo-mechanical response of nano-ZTA, *Ceramics International*.33 (2007) pp. 255–261.
- [Sarmiento 1998] María Jesús Sarmiento, Rakú Occidental: De Oriente a Occidente, *Revista Ceramica* 65 (1998) pp. 36-40.
- [Sato 1975] . Sato, K. Sato, Y. Imamura, J. Kon, Determination of the thermal shock resistance of graphite by arc-discharge heating. *Carbon* 13 (1975) pp. 309–316.
- [Sbaizero 1998] O. Sbaizero, G. Pezzotti, T. Nishida, Fracture energy and R-curve behavior of  $Al_2O_3/Mo$  composites, *Acta Materialia*, 46 (2) (1998) pp. 681-687.
- [Sbaizero 2003 A] O. Sbaizero, G. Pezzotti, Influence of molybdenum particles on thermal shock resistance of alumina matrix ceramics, *Materials Science and Engineering A*, 343, 1-2, 25 February 2003, pp. 273-281.
- [Sbaizero 2003 B] O. Sbaizero, . Roitti, G. Pezzotti, R-curve behavior of alumina toughened with molybdenum and Zirconia particles, *Materials Science and Engineering A*, 359 (1-2) (2003) pp. 297-302.
- [Schacht 1993] C. A. Schacht, Thermomechanical behavior of refractories. *Key Engineering Material*, 88 (1993) pp. 193-218.
- [Schmitt 2002] N. Schmitt, A. Burr, Y. Berthaud, J. Poirier, Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics, *Mechanics of materials* 34 (2002) pp. 725-747.
- [Schneider 1990] H. Schneider, E. Eberhard, Thermal expansion of mullite, *Journal of the American Ceramics Society*.37 (7) (1990) pp. 2073–2076.
- [Schneider 1991] H. Schneider, Thermal shock criteria for ceramics. *Ceramics International*. 17 (1991) pp. 325-333.
- [Schneider 1994] H. Schneider, K. Okada and J. A. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*, Wiley, Chichester, UK (1994) pp. 251.
- [Schneider 2008] H. Schneider J. Schreuer B. Hildmann, Structure and properties of mullite—A review, *Journal of the European Ceramic Society*.28 (2008) pp. 329–344.

- [Schneibel 1998] J. H. Schneibel, M. Sabol, J. Morrison, E. Ludeman and C. A. Carmichael, Cyclic thermal shock resistance of several advanced ceramics and ceramic composites, *Journal of the American Ceramics Society*. 81 (7) (1998) pp. 1888–1892.
- [Sebbani 2000] M. J. E. Sebbani, C. Allaire, Influence of firing temperature on correlation between thermal shock and mechanical impact resistance of refractory castables, *Br. Ceram. Trans.* 99 (5) (2000) pp. 215–218.
- [Sen 1997] A. Sen, A. Chowdhury, K. C. Roy and K. Ghosh, Comparative behaviour of fracture and thermal shock behaviour of conventional, low cement and ultra low cement castables, *Proceedings of Unitecr 97 New Orleans, USA* (1997) pp. 53–62.
- [She 2003] J. H. She, J. F. Yang, T. Ohji, Thermal shock resistance of porous silicon nitride ceramics, *Journal of Materials Science Letters*, 22 (2003) pp. 331–333.
- [Shen 2007] Liya Shen, Mingjian Liu, Xiaozhen Liu, Bo Li, Thermal shock resistance of the porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> ceramics prepared by gelcasting, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) pp. 2048–2056.
- [Sherman 2000] D. Sherman, D. Schlumm, Thickness effect in thermal shock of alumina ceramics, *Scripta Mater.* 42 (2000) pp. 819–825.
- [Shi 1995] Y. Shi, X. Huang, M. Ruan, D. Yan, TEM and HREM characterization of hot-pressed Zircon ceramics, *Materials Letters*, 23 (1995) pp. 247–252.
- [Shi 1997 A] Y. Shi, X. Huang, D. Yan, Synergistic Strengthening and Toughening of Zircon Ceramics by the Additions of Sic Whisker and 3Y-TZP Simultaneously, *Journal of the European Ceramic Society*. 17 (1997) pp. 1003–1010.
- [Shi 1997 B] Y. Shi, X. Huang, D. Yan, Fabrication of hot-pressed Zircon ceramics: mechanical properties and microstructure, *Ceramics International*. 23 (1997) pp. 457–462.
- [Shi 1998] Y. Shi, X. Huang, D. Yan, Toughening of hot-pressed ZrSiO<sub>4</sub> ceramics by addition of 4Y-TZP, *Materials Letters* 35 1998 pp. 161–165.
- [Shikano 1993] Shikano, Hiroshi, Suruga, Toshihiro, Mori, Masao, Tanaka, Isao Development of functional refractories with ZrO<sub>2</sub> dispersed raw materials, *First International Conference on Processing Materials for Properties*, (1993) pp. 281–284.
- [Shoyama 1999] M. Shoyama, K. Hashimoto, K. Kamiya, Iron–Zircon pigments prepared by the sol–gel method. *J. Ceram. Soc. Japan*, 107 (1999) pp. 534–540.
- [Shulka 2005] S. Shulka, S. Seal. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in Zirconia, *Inter Mater Rev.* 50 (2005) pp. 45–64.
- [Siboni 1991] G. Siboni, Y. Benveniste, A micromechanics model for the effective thermo-mechanical behavior of multiphase composite media, *Mechanical of materials* 11 (1991) pp. 107–122.
- [Singh 1980] J. Singh, J. Thomas, D. Hasselman, Analysis of Effect Heater-Transfer variables on the Thermal Shock Resistance of Brittle Ceramics Measured by Quenching Experiments, *Journal of the American Ceramics Society*. 63 (3-4) (1980) pp. 140–144.
- [Singh 1981] J. Singh, Y. Tree, D. Hasselman, Effect of bath and specimen temperature on the thermal stress resistance of brittle ceramics subjected to thermal quenching, *J. of Mat. Sci* 16 (1981) pp. 2109–2118.
- [Singh 1990] R. N. Singh, High-temperature mechanical properties of a uniaxially reinforced zircon-silicon carbide composite, *Journal of the American Ceramics Society*. 73 (1990) pp. 2399–2406.
- [Singh 1995] R. N. Singh, Wang, Hongyu Thermal shock behavior of fiber-reinforced ceramic matrix composites *Composites engineering*, 5 (10-11) (1995) pp. 1287–1297.

- [Singh 2002] B. P. Singh, B. Bhattacharjee, L. Besra, Optimisation of performance of dispersants in aqueous plasma, dissociated Zircon suspension. *Ceramics International*. 28 (4) (2002) pp. 413–417.
- [Skoog 1988] A. J. Skoog, R. Moore, Refractory of the past for the future: mullite and its use as a high bonding phase, *American Ceramic Society Bulletin* 67 (7) (1988) pp. 1180–1185.
- [Smith 1964] C. F. Smith, W. B. Crandall, Calculated high-temperature elastic constants for zero porosity monoclinic Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*. 47 (12) (1964) pp. 624–627.
- [Smith 1985] C. W. Smith, T. O. Llewellyn, G. V. Sullivan, Recycling Zircon from investment casting molds. (1985) pp. 665–674.
- [Soboyejo 2001] W. O. Soboyejo, C. Mercer, Investigation of thermal shock in a high-temperature refractory ceramic: a fracture mechanics approach, *Journal of the American Ceramic Society*. 84 (6) (2001) pp. 1309–1314.
- [Somiya 1999] . Somiya, T. Akiba, High potential material – Zirconia, *Bulletin of Materials Science*, 22 (3) (1999) pp. 207–214.
- [Speer 1980] J. A. Speer, Orthosilicates. Zircon, *Rev. Mineral*. 5 (1980) pp. 67–112.
- [Stephen 1996] R. Stephen, J. Vangrunderbeek, A. Buekenhoudt, J. Luyten, F. De Schutter, Improvement of the thermal shock resistance of P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics for sensor applications, *Solid State Ionics* 86–88 (1996) pp. 1125–1130.
- [Strelets 1963] V. M. Strelets, N. V. Pitak, A. I. Kulik, M. Logachev, Service of Zircon nozzles for continuous steel casting, *Refractories*, 4 (3–4) (1963) pp. 177–179.
- [STZ 1981] Advances in ceramics Vol. 3, “Science and Technology of Zirconia I”,
- [STZ 1983] Advances in ceramics Vol. 12, “Science and Technology of Zirconia II”, Ed. Ed. N. Claussen, M. Ruhle, A. H. Heuer The American Ceramic Society. (1983) USA.
- [STZ 1986] Advances in ceramics Vol. 24B, “Science and Technology of Zirconia III”, Ed. Shigeshuki Somiya, Noboru Yamamoto, Hiroaki Yanagida. The American Ceramic Society. (1986) USA.
- [Subbarao 1981] E. C. Subbarao, In: A. H. Heuer and L. W. Hobbs. *Advances in Ceramics*. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society. (1981) pp. 1–24.
- [Subbarao 1990] E. C. Subbarao, D. K. Agrawal, H. A. McKinstry, C. W. SALLESE, R. Roy, Thermal expansion of compounds of Zircon structure, *Journal of the American Ceramic* 73 (5) (1990) pp. 1246–1252.
- [Sun 2002] E. Sun, T. Kusunose, T. Sekino, K. Niihara, Fabrication and Characterization of Cordierite/Zircon Composites by Reaction Sintering: Formation Mechanism of Zircon, *Journal of the American Ceramic Society*. , 85 (6) (2002) pp. 1430–1434.
- [Taraj 1995] P. Tartaj, C. Serna, M. Ocana, Preparation of blue vanadium–Zircon pigments by aerosols hydrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*. 78 (1995) pp. 1147–1152.
- [Temoche 2002] F. D. Temoche, *Materiales cerámicos de Mullita Zirconia conformado por colada y sinterización*, Trabajo final de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (2002).
- [Temoche 2003] F. Temoche, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, Estabilización y Procesamiento de suspensiones concentradas de mullita-zirconia, *Jornadas SAM-CONAMET 2003*. P09–20.
- [Temoche 2005] F. Temoche, L. B. Garrido, E. F. Aglietti, Processing of mullite-Zirconia grains for slip cast ceramics, *Ceramics International*. 31 (7) (2005) pp. 917–922.
- [Teufer 1962] G. Teufer, The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>, *Acta Crystallographica*,. 15 (11) (1962) pp. 1187.

- [Thornton 1987] P. Thornton, V. Colangelo - Ciencia de materiales para ingeniería, Prentice-Hall, Hispanoamericana, (1987).
- [Tkalcec 1998] E. Tkalcec, R. Nass, T. Krajewski, R. Rein, H. Schmidt, Microstructure and mechanical properties of slip cast sol-gel derived mullite ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 18 (1998) pp. 1089-1099.
- [Tomba 2000A] A. G. Tomba, A. L. Cavalieri, Alúmina disks with different surface finish: thermal shock behavior, *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (2000) pp. 889-893.
- [Tomba 2000B] A. G. Tomba, A. L. Cavalieri, Ceramic surface finish: its influence on the heat transfer in thermal shock tests, *Materials Letters*. 42 (2000) pp. 240-245.
- [Tomba 2000C] A. G. Tomba M. , A. L. Cavalieri, Evaluation of the heat transfer coefficient in thermal shock of alúmina disks, *Materials Science and Engineering A*. 276 (1-2) (2000) pp. 76-82.
- [Tomba 2001] A. G. Tomba M, A. L. Cavalieri, Numerical simulation of the thermal shock of alúmina disks with different surface finish, *Journal of the European Ceramic Society*. 21 (2001) pp. 1205-1212.
- [Tomba 1994] A. G. Tomba Martínez, Choque térmico en materiales cerámicos: Cerámica y cristal, 113 (1994) pp. 25-31.
- [Tonnesen 2006] T. Tonnesen and R. Telle, Evaluation of thermal shock damage in castables by a resonant frequency and damping method, *Proceedings of 49th Internationales Feuerfest-Kolloquium 2006* (2006) pp. 133–136.
- [Torrecillas 1993] R. Torrecillas, J. Moya, De Aza, H. Gros, G. Fantozzi, Microstructure and mechanical properties of mullite-Zirconia reaction-sintered composites, *Acta Metallurgica et Materialia*, 41 (1993) pp. 1647-1652.
- [Torrecillas 1999] R. Torrecillas, J. M. Calderon, J. Moya, M. J. Reece, C. K. L. Davies, C. Olagnon, G. Fantozzi, Suitability of mullite for high temperature applications, *Journal of the European Ceramic Society*. 19 (13-14) (1999) pp. 2519-2527.
- [Tour 2007] W. M. N. Tour, A. G. M. Othman, Shaped basic refractories based on magnesia, limestone and Zircon for rotary cement kiln *Industrial Ceramics*, 27 (1) (2007) pp. 21-28.
- [Tripathi 2001] H. Tripathi, K. Das, B. Mukherjee, A. Ghosh, G. Banerjee, Synthesis and thermo-mechanical properties of mullite-alúmina composite derived from sillimanite beach sand: effect of ZrO<sub>2</sub>, *Ceramics International*. 27 (2001) pp. 833–837.
- [Tuchozka-Szmeja 1994] B. Tuchozka-Szmeja and T. B. Wa la, Thermal shock acoustic emission and microstructure of refractories. I. High alúmina refractories (60–90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), *Ceramics International*. 20 (6) (1994) pp. 359–366.
- [Udayakumar 2002] A. Udayakumar, T. Kannan, Microwave-assisted reactive sintering of alúmina/Zircon composite powders to produce Zirconia-Toughened Mullite *InterCeram: International Ceramic Review*, 51 (2) (2002) pp. 128-135.
- [Uribe 2003] R. Uribe, C. Baudín, Influence of a dispersion of aluminum titanate particles of controlled size on the thermal shock resistance of alúmina, *Journal of the American Ceramic Society*. 86 (5) (2003) pp. 846-850
- [Usaki 1991] N. Uzaki, H. Ishii, K. Aratani, T. Kawakami and T. Sakai, Development of magnesite-chrome refractories with high thermal shock resistance, *Interceram* 5 (1991) pp. 279–283.
- [Vedula 1998] V. R. Vedula, D. J. Green, J. R Hellmann, A. E. Segall, Test methodology for the thermal shock characterization of ceramics, *Journal of Materials Science*, 33 (22) (1998) pp. 5427-5432.
- [Veytizou 2000] C. Veytizou, J. F. Quinson, A. Douy, Sol-gel synthesis via an aqueous semi-alkoxyde route and characterization of Zircon powders. *J. Mater. Chem*. 10 (2000) pp. 365–370.

- [Veytizou 2002] C. Veytizou, J. F. Quinson, Y. Jorand, Preparation of Zircon bodies from amorphous precursor powder synthesized by sol-gel processing, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) pp. 2901–2909
- [Volkov 2003] T. Volkov-Husovic, R. M. Jancic, Prediction of thermal shock behavior of alumina based refractories, fracture resistance parameters and water quench test. In: P. Vincenzini and G. Aliprandi, Editors, *Proceedings of CIMTEC 2002*, (2003) pp. 109–116.
- [Volkov-Husovic 1999] T. Volkov-Husovic, R. M. Jancic, M. Cvetkovic, D. Mitrakovic, Z. Popovic, Thermal shock behavior of alumina based refractories: fracture resistance parameters and water quench test, *Materials Letters*, 38 (5) (1999) pp. 372-378
- [Wachtman 1959] B. Wachtman, J. and I. D. G. Lam, Young' Modulus of various refractory materials as a function of temperature, *Journal of the American Ceramic Society*, 42 (5) (1959) pp. 254-260.
- [Wachtman 1961] J. B. Wachtman, et al. , Exponential temperature dependence of Young' modulus for several oxides. *Physical Review*, 122 (6) (1961) pp. 1754-1759.
- [Walsh 1965] J. Walsh, Effect of Cracks on the Compressibility of Rock, *J. Geophys. Res.* 70 (2) (1965) pp. 381-389.
- [Wang 1988] C. Wang, X. Zhe, H. Zhang, The critical density of microcracks in microcrack toughening of ceramics, *Journal of Materials Science Letters*, 7 (6) (1988) pp. 621-622 .
- [Wang 1994] H. Wang, R. N. Singh, Thermal shock behavior of ceramics and ceramic composites, *International Materials Reviews*, 39 (6) (1994) pp. 228-244.
- [Wang 2001 A] Lin Wang, Jian-Lin Shi, Ming-Tong Lin, Hang-Rong Chen, Dong-Sheng Yan, The thermal shock behavior of alumina-copper composite, *Materials Research Bulletin* 36 (2001) pp. 925–932
- [Wang 2001 B] L. Wang, J. Shi, J. Gao, D. Yan, Influence of tungsten carbide particles on resistance of alumina matrix ceramics to thermal shock, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (9) (2001) pp. 1213-1217.
- [Wang 2004] A. H. Wang, W. Y. Wang, C. Xie, W. L. Song, D. W. Zeng, CO<sub>2</sub> laser-induced structure changes on a Zircon refractory, *Applied Surface Science* 227 (2004) pp. 104–113.
- [Wang 2005] W. Y. Wang, A. H. Wang, C. Xie, W. L. Song, D. W. Zeng, Microstructural features of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> refractory material treated with CO<sub>2</sub> laser melting, *Mater. Lett.* , **in press**.
- [Warren 1984] R. Warren, B. Johanneson, Hard Metals Using Bridge Indentation, *Powder Metallurgy*, 27 (1984) pp. 25-29.
- [Watson 2007] E. B. Watson, Zircon in technology and every day life, *Elements*, 2 (2007) pp. 52
- [Wei 1993] G. C. Wei, Hot gas method and apparatus for thermal shock testing. In: G. A. Schneider and G. Petzow, Editors, *Thermal Shock and Thermal Fatigue Behaviour of Advanced Ceramics*, Kluwer Academic Publishers. (1993) pp. 483–494.
- [Wei 2000] W. J. Wei and Y. P. Lin, Mechanical and thermal shock properties of size graded MgO-PSZ refractory, *Journal of The European Ceramics Society*, 20 (2000) pp. 1159–1167.
- [Wen-Cheng 2000] W. Wen-Cheng, L. Yuh-Pring, Mechanical and thermal shock properties of size graded MgO-PSZ refractory, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) pp. 1159-1167.
- [Wootton 1996] A. Wootton, M. Miranda-Martinez, R. W. Davidge, F. L. Riley, Wet Erosive Wear Behaviour of Fine-grain Zircon Ceramic, *Journal of the European Ceramic Society*, 16 (1996) pp. 483-491.

- [Wright 1984] P. W. Wright, Reactions of Zircon refractories with molten steel. Proceedings - Australian Ceramic Conference. (1984) pp. 345-351.
- [Wu 1993] X. R. Wu. Application of weight function method for crack analysis in thermal stress fields. Thermal shock and thermal fatigue behaviour of advanced ceramics. Kluwer Academic Publishers, (1993) pp. 119-141.
- [Yamamoto 1992] M. Yamamoto, T. Fujisawa, T. Saburi, M. Hayakawa, M. Oka, T. Kurumizawa, K. Kusao, Scanning tunneling microscope study of surface relief induced by the tetragonal-to-monoclinic transformation in a Zirconia-yttria alloy, Ultramicroscopy. 42-44 Part 2, (1992) pp. 1422-1427.
- [Yamuna 2005] A. Yamuna, S. Honda, K. Sumita, M. Yanagihara, S. Hashimoto, H. Awaji, Synthesis, sintering and thermal shock resistance estimation of porous cordierite by IR heating technique, Microporous and Mesoporous Materials. 85 (2005) pp. 169-175.
- [Yang 2008] Zhi-Hua Yang, De-Chang Jia, Yu Zhou, Qing-Chang Meng, Peng-Yuan Shi, Cheng-Bin Song, Thermal shock resistance of in situ formed SiC-BN composites, Materials Chemistry and Physics. 107 (2-3) (2008) pp. 476-479.
- [Yoshinori 1988] Yoshinori, Kanno, Suzuki, Tadashi, Dissociation temperature of Zircon (1988) Zairyo, Journal of the Society of Materials Science of Japan. 37 (423) pp. 1372-1375.
- [You 2005] X. Q. You, T. Z. Si, N. Liu, P. P. Ren, Y. D. Xu, J. P. Feng, Effect of grain size on thermal shock resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC ceramics, Ceramics International. 31 (1) (2005) pp. 33-38.
- [Young 1996] R. A. Young, The Rietveld Method. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, (1996).
- [Yu 2005] Y. Yu, Z. , Yang, Y. Zhao, A. Wang, Q. Yuan, Effect of Zircon additives on the structure and properties of calcia-rich magnesia-calcia materials (2005) Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng, Rare Metal Materials and Engineering. 34 (SUPPL. 1 PART 1) pp. 232.
- [Zaki 2009] Z. I. Zaki, E. M. M. Ewais, M. M. Rashad, Novel route for combustion synthesis of Zirconia-mullite/TiB<sub>2</sub> composites, Journal of Alloys and Compounds. 467 (1-2) (2009) pp. 288-292.
- [Zanoli 1991] A. Zanoli, G. Duvierre, E. Sertain, High-Zirconia fused-cast refractories: A solution to defect and corrosion problems in special glasses. Ceram. Eng. Sci. Proc. 12 (3-4) (1991) pp. 496-517.
- [Zawrah 2007] M. F. Zawrah, Effect of Zircon additions on low and ultra-low cement alumina and bauxite castables, Ceramics International. 33 (2007) pp. 751-759.
- [Zenden 1990] H. Zender, H. Leistner, H. Searle, ZrO<sub>2</sub> Materials for applications in the Ceramic Industry, Interceram. 39 (6) (1990) pp. 33-36.
- [Zenden 1991] H. Zender, P. Descamps, S. Sakaguchi, M. Poorteman, F. Cambier, High temperature characterization of reaction sintered mullite-Zirconia composites, Journal of the American Ceramics Society. 10 (1991) pp. 2476-2481.
- [Zhao 2003] J. Zhao, Y. Huang, C. Wang, X. Huang, J. Guo, Mullite formation from reaction sintering of ZrSiO<sub>4</sub>/[alpha]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures, Materials Letters. 57 (11) (2003) pp. 1716-1722.
- [Zhao 2004] J. Zhao, X. Ai, J. Deng, Z. Wang, A model of the thermal shock resistance parameter for functionally gradient ceramics, Materials Science and Engineering A. 382 (2004) pp. 23-29.
- [Zhao 2006] J. Zhao, X. Ai, Y. Li, Y. Zhou, Thermal shock resistance of functionally gradient solid cylinders, Materials Science and Engineering A 418 (2006) pp. 99-110.

**[Zhou 2005]**

Z. Zhou, P. Ding, K. Tan, J. Lan, A new thermal-shock-resistance model for ceramics: Establishment and validation, *Materials Science and Engineering: A*. 405 (1-2) (2005) pp. 272-276.

**[Zografou 1986]**

C. Zografou, D. Von Mallinckrodt, P. Schulz, Influence of Al precursors on the reaction sintering of Zirconia mullite composites, *Journal de Phys. (1986) Colloque C1*, 47 (2) (1986) pp. C1-429- 433.

## Capítulo 17

### Apéndices.

- A** Tarjetas Cristalográficas de las fases cristalinas presentes en los materiales estudiados.
- B** Publicaciones incluidas en la tesis.
- C** Índice de Siglas y abreviaturas.
- D** Graficas de correlación entre los diversos parámetros evaluados en el capítulo 14.



## Apéndice A

### Tarjetas Cristalográficas de las fases cristalinas presentes en los materiales estudiados

15-0776		Wavelength= 1.54056										i
Al6Si2O13		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	
Aluminum Silicate												
		5.3900	50	1	1	0	1.4421	18	0	0	2	
		3.7740	8	2	0	0	1.4240	4	2	5	0	
		3.4280	95	1	2	0	1.4046	8	5	2	0	
Mullite, syn												
		3.3900	100	2	1	0	1.3832	<2	1	1	2	
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.5405	2.8860	20	0	0	1	1.3494	6	2	0	2	
	Filter: Ni Beta.M	2.6940	40	2	2	0	1.3462	6	4	4	0	
	d-sp:	2.5420	50	1	1	1	1.3356	12	1	5	1	
Cut off:	Int.: Diffract.	2.4280	14	1	3	0	1.3290	5	1	2	2	
	l/lor.:	2.3930	<2	3	1	0	1.3268	5	2	1	2	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25. 3. 3 (1964)		2.3080	4	0	2	1	1.3172	4	5	1	1	
		2.2920	20	2	0	1	1.3120	3	3	5	0	
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbam (55)												
		2.2060	60	1	2	1	1.3004	4	5	3	0	
a: 7.5456	b: 7.6898	2.1210	25	2	3	0	1.2514	7	0	6	0	
	c: 2.8642	2.1060	8	3	2	0	1.2771	13	2	5	1	
	A: 0.9812	1.9690	2	2	2	1	1.2714	6	2	2	2	
	C: 0.3751	1.9230	2	0	4	0	1.2630	12	5	2	1	
$\alpha$ :	$\beta$ :	1.8870	8	4	0	0	1.2574	<2	6	0	0	
	$\gamma$ :	1.8630	<2	1	4	0	1.2396	6	1	3	2	
	Z: .75	1.8410	10	3	1	1	1.2349	2	3	1	2	
mp:		1.7954	<2	3	3	0	1.2199	2	4	4	1	
Ref: Ibid.		1.7125	6	2	4	0	1.2131	<2	2	6	0	
		1.7001	14	3	2	1	1.1924	4	2	3	2	
Dx: 3.171	Dm: 3.000	1.6940	10	4	2	0	1.1855	3	5	3	1	
	SS/POM: F <sub>30</sub> =60(0135, 37)	1.5999	20	0	4	1	1.1457	<2	4	0	2	
sa: 1.637	$\eta_{90\beta}$ : 1.641	1.5786	12	4	0	1	1.1190	1	2	6	1	
	$\eta_{\beta}$ : 1.652	1.5644	2	1	4	1	1.1032	4	2	4	2	
	Sign: + 2V: 45-50°	1.5461	2	4	1	1	1.0981	5	4	2	2	
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 2, 401		1.5242	35	3	3	1	1.0548	<2	2	7	0	
		1.5067	<2	1	5	0	1.0172	4	1	7	1	
Color: Colorless		1.4811	<2	5	1	0	1.0133	4	2	5	2	
Pattern taken at 25 C. Sample was prepared from stoichiometric mixture of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and SiO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O. Sample was repeatedly ground and heated up to temperature of 1725 C.		1.4731	<2	2	4	1	1.0065	8	3	7	0	
Spectrographic analysis: 0.01 to 0.1% Fe, and 0.001 to 0.01% each of Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti and Zr. Chemical analysis showed Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 61.6, SiO <sub>2</sub> 38 (mole%), Tungsten used as an internal stand.		1.4605	8	4	2	1						
PSC: oP15.75. Mwt: 428.05. Volume[CD]: 167.35.												

06-0266		Wavelength= 1.5405 *									
ZrSiO <sub>4</sub>	d .	Int	h	k	l	d .	Int	h	k	l	
Zirconium Silicate	4.4340	45	1	0	1	.97130	6	6	3	1	
	3.3020	100	2	0	0	.95820	2	4	1	5	
	2.6500	8	2	1	1	.95320	2	6	1	3	
Zircon	2.5180	45	1	1	2	.93210	2	7	0	1	
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta.M d-sp:	2.3360	10	2	2	0	.92010	2	4	4	4	
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 4.30	2.2170	8	2	0	2	.91570	4	6	4	0	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 4, 68 (1955)	2.0660	20	3	0	1	.89940	6	3	1	6	
	1.9080	14	1	0	3	.89150	6	5	5	2	
	1.7510	12	3	2	1	.88630	8	6	0	4	
	1.7120	40	3	1	2	.85610	6	5	2	5	
	1.6510	14	4	0	0	.85270	2	4	0	6	
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 <sub>1</sub> /amd (141)	1.5470	4	4	1	1	.83290	4	7	3	2	
a: 6.604 b: c: 5.979 A: C: 0.9054	1.4950	4	0	0	4	.82560	1	7	2	3	
α: β: γ: Z: 4 mp:	1.4770	8	4	2	0	.82560	1	8	0	0	
Ref: Ibid.	1.3810	10	3	3	2	.81160	3	7	4	1	
	1.3620	8	2	0	4						
	1.2900	6	4	3	1						
	1.2590	8	2	2	4						
Dx: 4.669 Dm: 4.600 SS/FOM: F <sub>30</sub> =56(.0118, 46)	1.2480	4	4	1	3						
	1.1883	12	5	1	2						
εα: ηβ: 1.923 εγ: 1.963 Sign: + 2V:	1.1672	2	4	4	0						
Ref: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., Rock Forming Minerals, 1, 59	1.1079	6	4	0	4						
	1.1006	6	6	0	0						
	1.0682	2	6	1	1						
	1.0590	8	5	3	2						
Color: Yellow, gray, green, colorless, brown, black	1.0506	8	4	2	4						
Pattern taken at 25 C. Spectroscopic analysis: 1.0 to 3.0% Hf;	1.0442	8	6	2	0						
<0.1% Al; <0.1% Ca, Fe, Mg; <0.001% Mn; <0.0001% Cu. A natural	1.0015	2	3	2	5						
mineral. Locality not given. Zircon group, zircon subgroup. PSC:	.97450	6	1	1	6						
U24. To replace 1-679. Mwt: 183.30. Volume[CD]: 260.76.											

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

37-1484		Wavelength= 1.5405981 *									
ZrO <sub>2</sub>	d .	Int	h	k	l	d .	Int	h	k	l	
Zirconium Oxide	5.0870	3	0	0	1	1.4343	<1	0	3	2	
	3.6976	14	1	1	0	1.4261	2	2	3	1	
	3.6390	10	0	1	1	1.4200	6	0	2	3	
Baddeleyite, syn	3.1847	100	1	1	1	1.4165	4	1	3	2	
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: Graph Mono. d-sp: Diffractometer	2.8406	68	1	1	1	1.3615	1	2	3	1	
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.: 2.6	2.6226	21	2	0	0	1.3493	<1	3	2	1	
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 275 (1986)	2.6061	11	0	2	0	1.3398	<1	3	2	2	
	2.5399	13	0	0	2	1.3253	2	2	2	3	
	2.4994	2	2	0	1	1.3216	4	4	0	1	
	2.3425	1 [ 2 1 0 ]				1.3113	1	4	0	0	
	2.3340	4	1	2	0	1.3088	1	2	3	2	
Sys.: Monoclinic S.G.: P2 <sub>1</sub> /a (14)	2.2845	<1	0	1	2	1.3034	<1	0	4	0	
a: 5.3129(4) b: 5.2125(4) c: 5.1471(5) A: 1.0193 C: 0.9875	2.2527	<1	2	1	1	1.3005	<1	3	1	2	
α: β: 99.218(8) γ: Z: 4 mp:	2.2137	12	1	1	2	1.2862	<1	3	1	3	
Ref: Ibid.	2.1918	5	2	0	1	1.2699	2	0	0	4	
	2.1805	5	1	2	1	1.2646	4	1	4	0	
	2.0203	7	2	1	1	1.2454	1	1	1	4	
	1.9910	6	2	0	2	1.2321	<1	3	0	0	
Dx: 5.817 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> =111(.0073, 37)	1.8593	2	2	1	2	1.2229	<1	4	0	1	
	1.8481	16	2	2	0	1.2127	1	0	3	3	
Color: Colorless	1.8187	22	0	2	2						
Peak height intensity. The mean temperature of the data	1.8038	13	2	2	1						
collection was 25.5°. Sample was obtained from Titanium Alloy	1.7829	5	1	2	2						
Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300° for 48 hours.	1.6937	11	0	0	3						
CAS #: 1314-23-4. Spectrographic analysis showed that this	1.6772	<1	2	2	1						
sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and	1.6607	11 [ 1 2 2 ]									
between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti. Pattern reviewed	1.6571	11	3	1	0						
by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND,	1.6524	9	3	1	1						
USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental	1.6439	6	0	3	1						
and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated	1.6100	7	1	1	3						
by brackets] were observed. σ(I <sub>obs</sub> )= ±1. There are a number	1.5923	4	1	3	1						
of polymorphic forms of Zr O <sub>2</sub> stable at different temperatures	1.5822	3	2	2	2						
and pressures. The structure of Zr O <sub>2</sub> (baddeleyite) was	1.5458	6	1	3	1						
determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by	1.5393	7	2	0	3						
Smith and Newkirk (2). O <sub>2</sub> Zr type. Also called: zirconium	1.5095	5	3	1	1						
dioxide. Also called: zirkite. Silver, fluorophlogopite used as	1.4959	5	3	1	2						
an internal stands. PSC: mP12. To replace 13-307 and 36-420	1.4776	8	1	1	3						
and validated by calculated pattern 24-1165. Mwt: 123.22.	1.4520	1	3	2	0						
Volume[CD]: 140.70.	1.4485	2	2	3	0						

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

42-1164		Wavelength= 1.5418 *									
ZrO2		d .	Int	h	k	l	d .	Int	h	k	l
Zirconium Oxide		2.9950	100	1	0	1	.91000	3	4	0	0
		2.6350	39	0	0	2	.88470	1	2	1	5
		2.5740	34	1	1	0	.87830	1	0	0	6
		2.1340	2	1	0	2	.87530	1	3	2	3
		1.8410	34	1	1	2	.87070	1	4	1	1
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.5418 Filter: d-sp: Calculated		1.8200	38	2	0	0	.86680	1	3	1	4
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:		1.5820	12	1	0	3	.86020	1	4	0	2
Ref: Teufer, G., Acta Crystallogr., 15, 1187 (1962)		1.5553	13	2	1	1	.85800	1	3	3	0
		1.4975	7	2	0	2	.83130	1	1	1	6
		1.3850	<1	2	1	2	.81580	3	3	3	2
		1.3175	6	0	0	4	.81390	3	4	2	0
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 <sub>2</sub> /nmc (137)		1.2870	8	2	2	0	.79570	2	3	0	5
a: 3.64 b: c: 5.27 A: C: 1.4478		1.2388	<1	1	0	4	.79100	3	2	0	6
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:		1.1940	3	2	1	3	.78880	3	4	1	3
Ref: Ibid.		1.1824	3	3	0	1	.77770	3	4	2	2
		1.1728	3	1	1	4					
		1.1564	2	2	2	2					
		1.1511	2	3	1	0					
Dx: 5.861 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> =253(.0030, 40)		1.0672	2	2	0	4					
		1.0548	3	3	1	2					
		1.0124	2	1	0	5					
		.99830	2	3	0	3					
Pattern taken at 1250 C. D-values calculated using cell parameters reported in reference. O2 Zr type. PSC: 1P8. To replace 24-1164. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 69.83.		.99150	2	3	2	1					
		.92060	2	2	2	4					

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

27-0997		Wavelength= 1.5418									
ZrO2		d .	Int	h	k	l	d .	Int	h	k	l
Zirconium Oxide		2.9300	100	1	1	1					
		2.5500	25	2	0	0					
		1.8010	50	2	2	0					
		1.5340	20	3	1	1					
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.5418 Filter: Ni Beta.M d-sp:		1.4710	5	2	2	2					
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:		1.2700	5	4	0	0					
Ref: Katz, J. Am. Ceram. Soc., 54, 531 (1971)		1.1670	5	3	3	1					
		1.1350	5	4	2	0					
		1.0380	1	4	2	2					
		.97960	1	5	1	1					
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)		.89980	1	4	4	0					
a: 5.09 b: c: A: C:		.86040	1	5	3	1					
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp:		.80480	1	6	2	0					
Ref: Ibid.											
Dx: 6.206 Dm: SS/FOM: F <sub>13</sub> =12(.075, 14)											

Unit cell data: Duwez and Odell, J. Am. Ceram. Soc., 33 274 (1950). Electron microscopy study of epitaxially grown thin film of Zr O<sub>2</sub> [R.A. Ploc, Proc. 7th Am. Meeting of Microsc. Soc. Canada, Vol. VII, 34 (1980)] give a=5.135(5). Ca F2 type. PSC: cF12. To replace 14-534 and 7-337. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 131.87.

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.



## Apendice B

### Publicaciones incluidas en la tesis

#### Publicaciones en revistas internacionales con referato:

1. N. Rendtorff, L. B. Garrido, E.F. Aglietti “Choque Térmico de Materiales Refractarios: Comportamiento, Evaluación y Ensayos”, Revista Cerámica y Cristal, 2007 (139) p.181-187.
2. Rendtorff, N.M., Garrido, L.B., Aglietti, E.F. Thermal shock behavior of dense mullite-Zirconia composites obtained by two processing routes. (2008) *Ceramics International*. 34 (8) pp. 2017-2024.
3. Rendtorff, N.M., Garrido, L.B., Aglietti, E.F. Effect of the addition of mullite-Zirconia to the thermal shock behavior of Zircón materials (2008) *Materials Science and Engineering A*, 498 (1-2) pp. 208-215.
4. Rendtorff, N., Garrido, L., Aglietti, E. Mullite-Zirconia-Zircón composites: Properties and thermal shock resistance, (2009) *Ceramics International*. 35 (2) pp. 779-786.
5. N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, Mechanical and fracture properties of Zircón-mullite composites obtained by direct sintering, *Ceramics International*. In Press, ISSN 0272-8842, DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.03.040.
6. N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, Zirconia toughening in mullite-Zirconia-Zircón composites obtained by direct sintering, *Ceramics International*. (In press).
7. N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, Thermal shock resistance and thermal fatigue resistance of Zircón-mullite composite materials obtained by direct sintering, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, en revision.

#### Comunicaciones en congresos nacionales o internacionales con referato:

1. Nicolás Rendtorff, Franco Temoche, Liliana Garrido, Esteban Aglietti: “Efectos del choque térmico en las propiedades de cerámicos de Mullita Zirconia” Congreso internacional Jornadas SAM/CONAMET 2005 – MEMAT 2005, Mar del Plata, Octubre de 2005. CD-ROM s/n.

2. N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti. “Influencia de cantidad de Zircón en el comportamiento frente al choque térmico de cerámicos densos de Mullita Zirconia. Obtenidos por sinterización directa.” Congreso internacional, Jornadas SAM/CONAMET 2006 – Santiago de Chile, Diciembre 2006. CD-ROM s/n.
3. N. Rendtorff “Comportamiento frente al choque térmico de cerámicos densos de Mullita Zirconia por dos vías de procesamiento.” Primer Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales- SAM -Buenos Aires Septiembre de 2006. CD-ROM s/n.
4. N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti, “Refractarios de Zircón: caracterización y comportamiento frente al choque térmico” Congreso internacional Jornadas SAM/CONAMET 2007 – San Nicolás Provincia de Buenos Aires. CD-ROM s/n.
5. N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti, “Influencia de la adición de Mullita Zirconia en el comportamiento al choque térmico de cerámicos densos de Zircón”. Congreso internacional Jornadas SAM/CONAMET 2007 – San Nicolás Provincia de Buenos Aires. CD-ROM s/n.
6. N. Rendtorff, “Desarrollo de cerámicos-refractarios del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Aplicación para servicios de alta sollicitación termomecánica y a la corrosión”. Taller Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales” y “2do. Taller de Enseñanza de la Ciencia e Ingeniería de Materiales” Mar del Plata 2007. CD-ROM s/n.
7. N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti, Thermal shock resistance of millita - Zirconia -Zircón composites, 43° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis Junio 2008. CD-ROM s/n.
8. N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti, Refractarios de Zircón. propiedades termomecánicas. comportamiento al choque térmico, Congreso Latinoamericano, ALAFAR, Buenos Aires, Octubre 2008. CD-ROM s/n
9. N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti, Comportamiento frente al choque térmico de compositos densos de Zircón-Mullita, Congreso internacional, Jornadas SAM/CONAMET 2008 – Santiago de Chile, Diciembre 2008. CD-ROM s/n.
10. N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti, Compositos densos de Zircón-Mullita, caracterización, influencia de la composición en las propiedades mecánicas y de fractura., Congreso internacional, Jornadas SAM/CONAMET 2008 – Santiago de Chile, Diciembre 2008. CD-ROM s/n.
11. Nicolás Rendtorff, Alberto Scian, Esteban Aglietti, Mechanical and thermal shock behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  refractories, UNITECR 2009 11th Biennial Worldwide Conference on Refractories, Brazil October 2009 CD-ROM s/n.
12. M. S. Conconi, N. M. Rendtorff, E.F Aglietti, Cuantificación de la fase no cristalina de un cerámico refractario del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , por tres metodos basados en la difracción de rayos X. 9no Congreso Internacional SAM/CONAMET 2009. (Buenos Aires, Argentina). CD-ROM s/n.

- 13.** N. M. Rendtorff, L. B. Garrido, E.F. Aglietti, Propiedades mecánicas y de fractura de composites Mullita Zirconia Zircón obtenidas por sinterización directa. 9<sup>no</sup> Congreso Internacional SAM/CONAMET 2009 (Buenos Aires, Argentina) CD-ROM s/n.



## Apendice C

### Índice de Siglas y abreviaturas:

<b>RCT</b>	Resistencia al choque térmico.
<b>RFT</b>	Resistencia a la Fatiga térmica.
<b>SEM/MEB</b>	Scanning electrón microscopy / Microscopio Electronico de Barrido.
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X.
<b>EDAX</b>	Energy-dispersive X-ray spectroscopy.
<b>SPS</b>	Spark Plasma Sintering
<b>RS</b>	Reacción sinterización.
<b>AZS</b>	Alúmina Sílice Zirconia
<b>MZ</b>	Mullita Zirconia
<b>TT</b>	<i>Transformation toughening</i>
<b>MZZ</b>	Mullita Zirconia Zircón
<b><math>\alpha</math></b>	Coefficiente lineal de expansión térmica (hasta 1000°C)
<b><math>\sigma_f</math> (MOR)</b>	Resistencia mecánica a la flexión en 3 puntos.
<b>E</b>	Módulo de elasticidad dinámico.
<b><math>\gamma</math></b>	Energía Superficial de iniciación de fractura.
<b><math>\gamma_{NBT}</math></b>	Energía Superficial de iniciación de fractura evaluada por el método de la entalla
<b><math>K_{IC}</math></b>	Tenacidad a la fractura
<b><math>a_t</math></b>	Longitud característica del defecto
<b><math>\Delta T</math></b>	Gradiente de temperatura
<b><math>\Delta T_c</math></b>	Gradiente crítica de temperatura
<b>ATE</b>	Aproximación termoelástica
<b>ABE</b>	Aproximación basada en el balance energético
<b>TUH</b>	Teoría unificada de Hasselman
<b>R</b>	1 <sup>er</sup> Parámetro teórico de resistencia al choque térmico (ATE).
<b>R'</b>	2 <sup>do</sup> Parámetro teórico de resistencia al choque térmico (ATE).
<b>R'''</b>	3 <sup>er</sup> Parámetro teórico de resistencia al choque térmico (ABE).
<b>R''''</b>	4 <sup>to</sup> Parámetro teórico de resistencia al choque térmico (ABE).
<b>R<sub>ST</sub></b>	Parámetro teórico de resistencia al choque térmico (TUH).
<b>R<sub>INI</sub></b>	Parámetro empírico de resistencia a la iniciación.
<b>R<sub>PR</sub></b>	Parámetro empírico de resistencia a la propagación.
<b>a</b>	Parámetro experimental de resistencia al choque termico.
<b>b</b>	Parámetro experimental de resistencia a la fatiga térmica, exponencial.
<b>B</b>	Parámetro experimental de resistencia a la fatiga térmica, saturación



## Apéndice D

Gráficas de correlación entre los diversos parámetros evaluados en el capítulo 14.

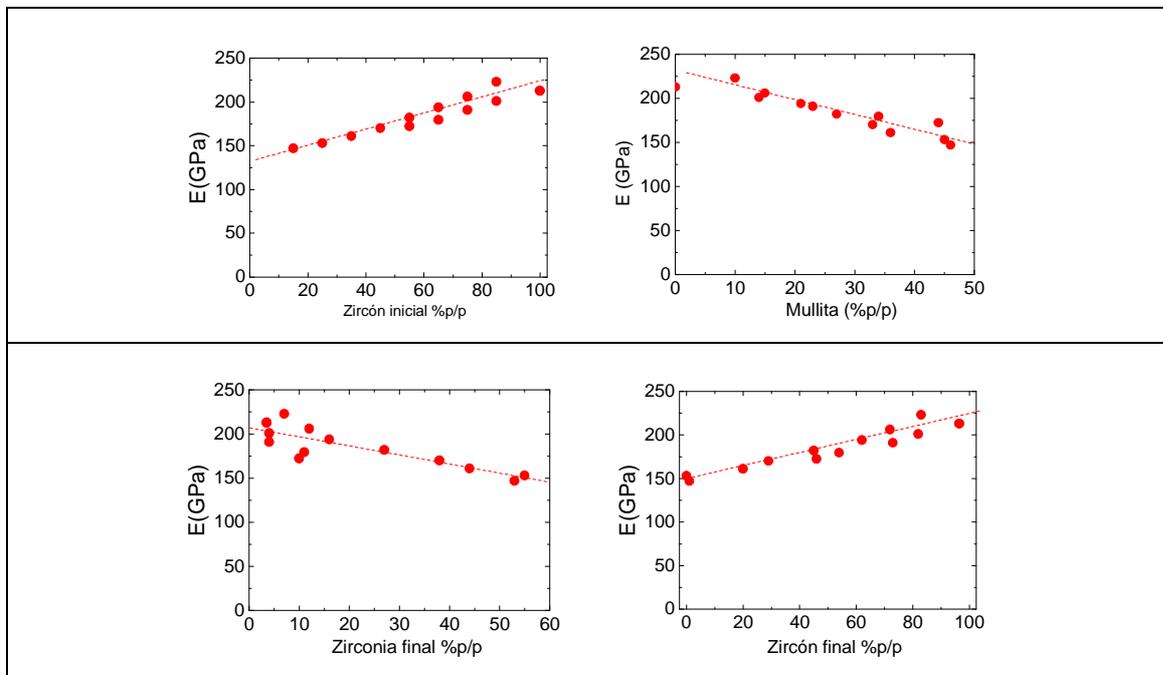
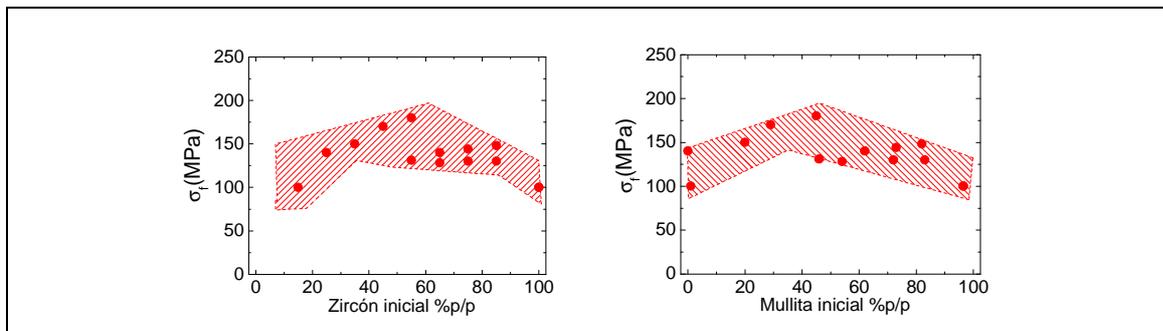


Figura D.1: Módulo de elasticidad  $E$  en función de los parámetros de composición  $C_i$  de los composites de Mullita Zirconia Zircón.



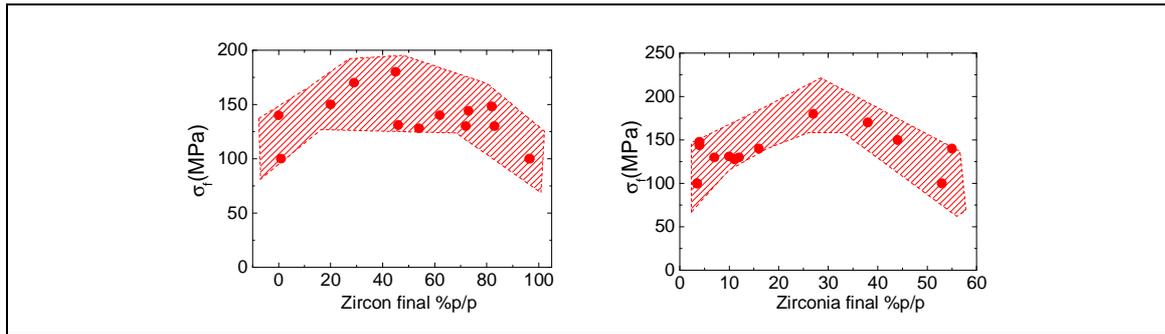


Figura D.2: Resistencia mecánica a la flexión  $\sigma_f$  en función de los parámetros de composición Ci de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

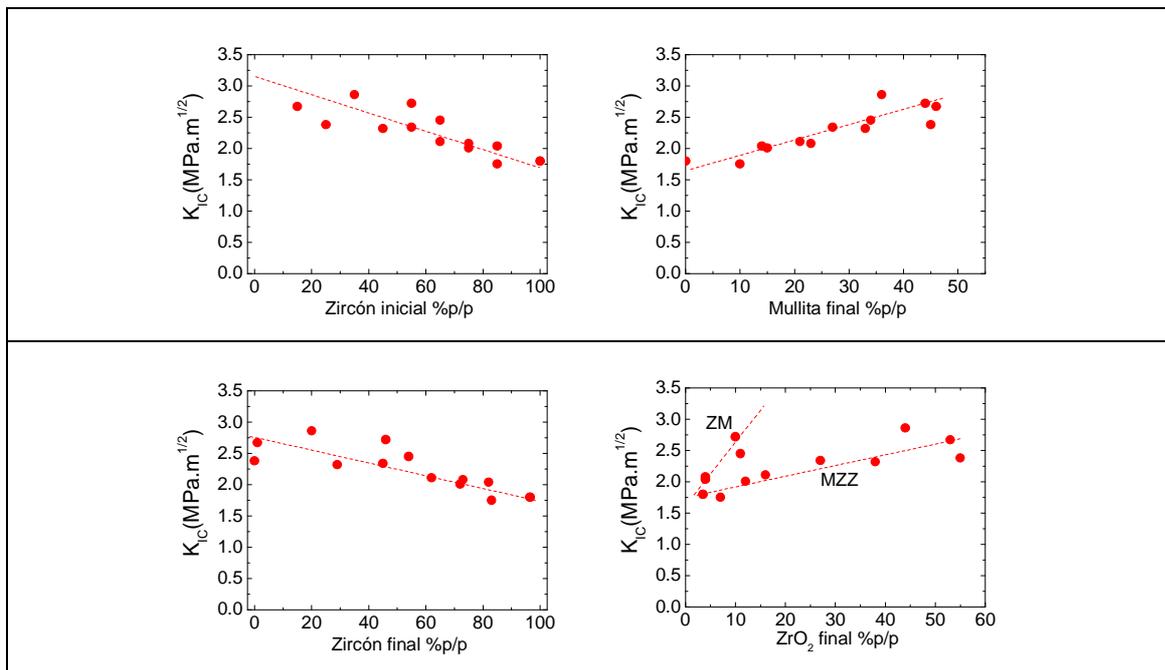
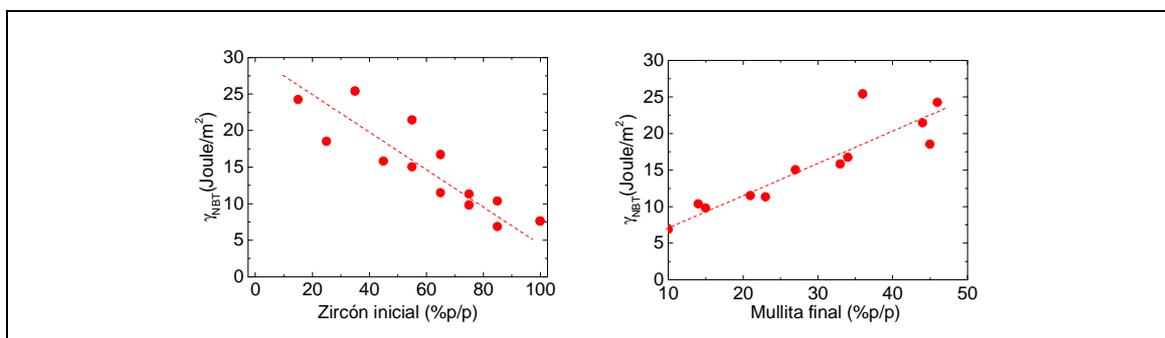


Figura D.3: Tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  en función de los parámetros de composición Ci de los composites de Mullita Zirconia Zircón.



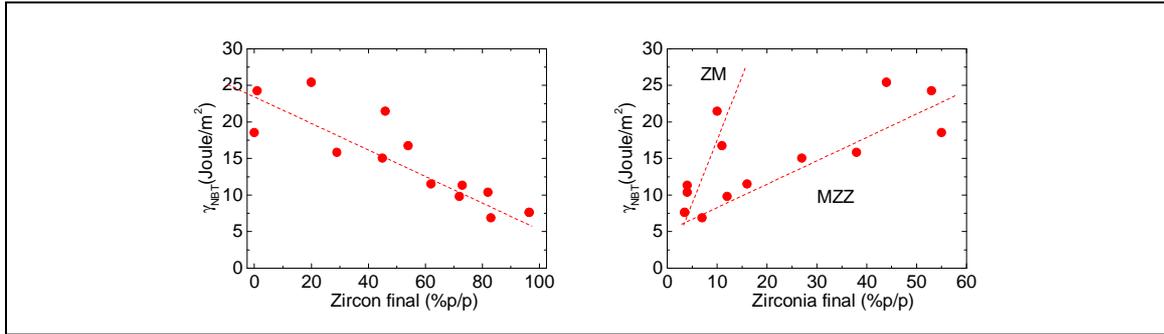


Figura D.4: Energía superficial de iniciación de fractura  $\gamma_{NBT}$  en función de los parámetros de composición Ci de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

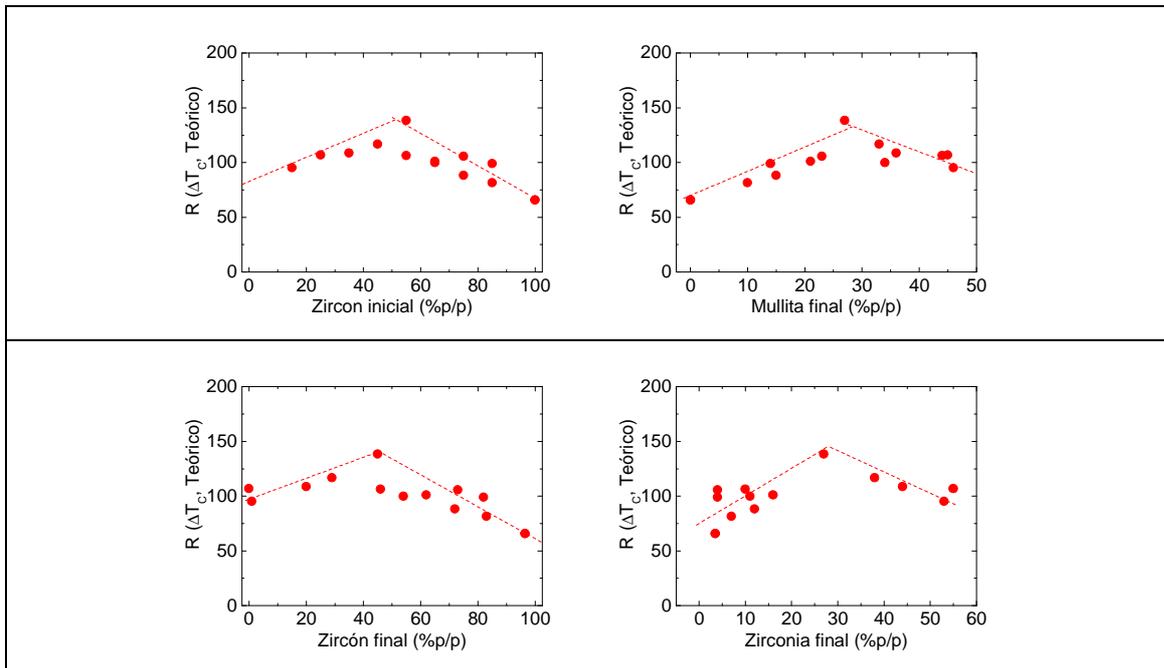
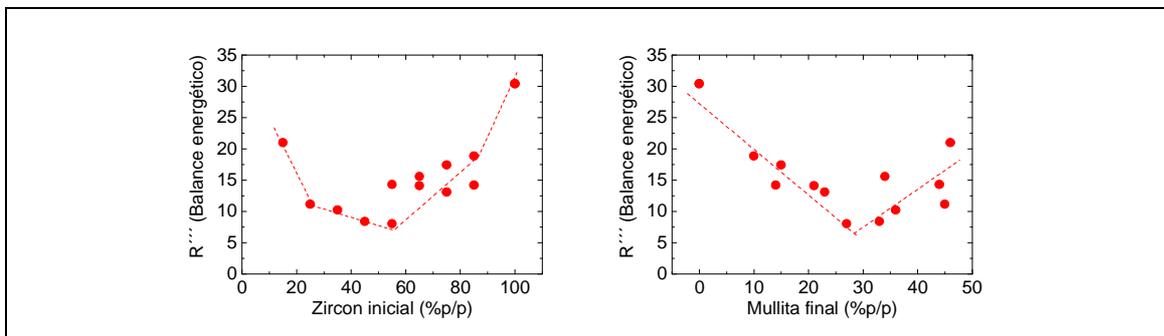


Figura D.5: Parámetro teórico R de la aproximación termoelástica en función de los parámetros de composición Ci de los composites de Mullita Zirconia Zircón.



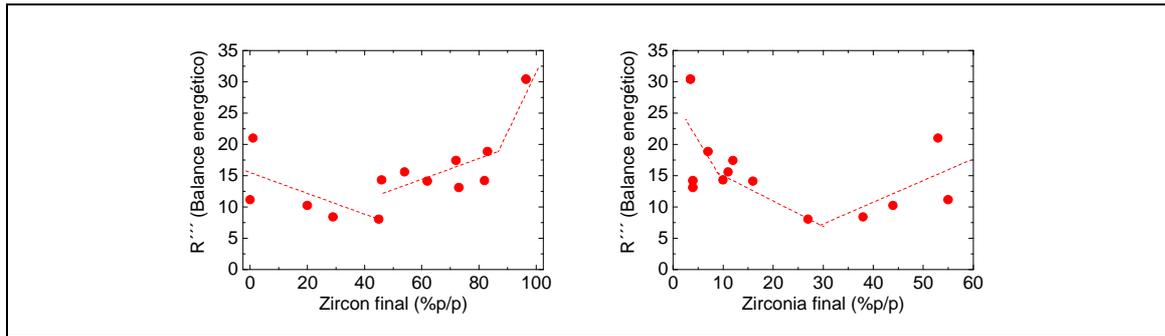


Figura D.6: Parámetro teórico  $R'''$  de la teoría del balance energético en función de los parámetros de composición  $C_i$  de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

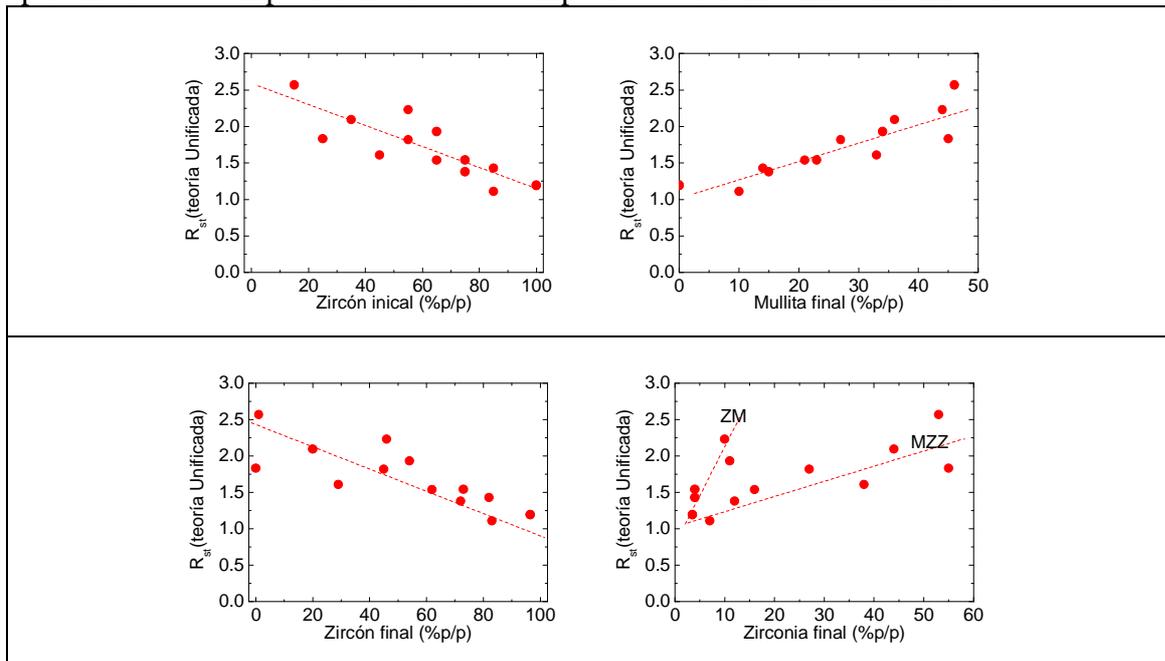
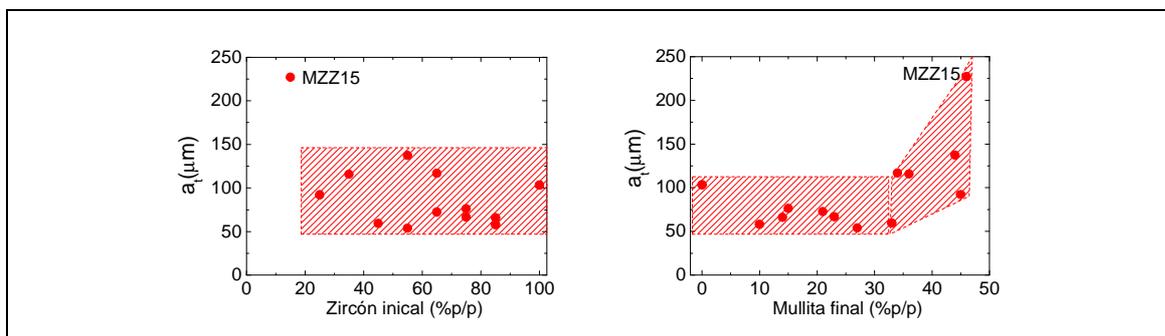


Figura D.7: Parámetro teórico  $R_{ST}$  de la teoría Unificada en función de los parámetros de composición  $C_i$  de los composites de Mullita Zirconia Zircón.



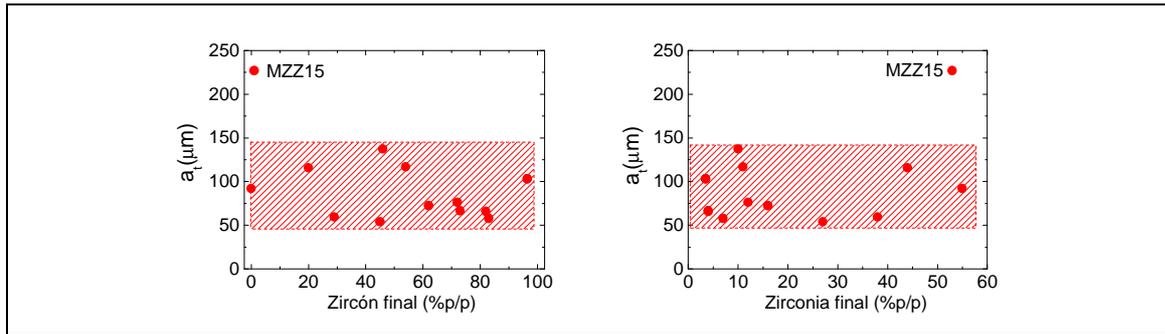


Figura D.8: Parámetro teórico  $a_t$  en función de los parámetros de composición  $C_i$  de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

<p>Resistencia a la iniciación</p>	
<p>RCT</p>	
<p>RFT</p>	

Figura D.9: Resistencia al choque térmico en función del módulo de elasticidad de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

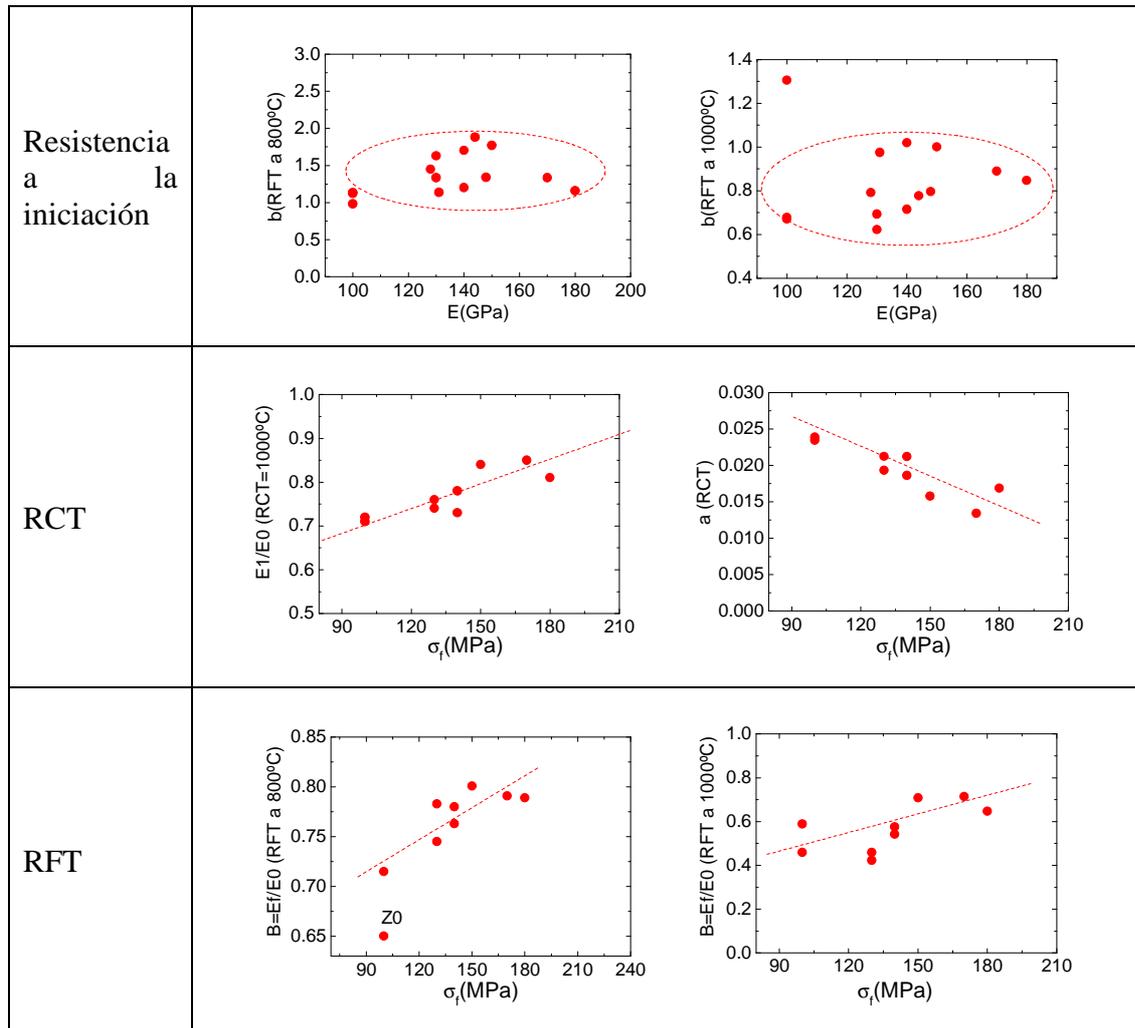


Figura D.10: Resistencia al choque térmico en función de la resistencia mecánica a la flexión de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

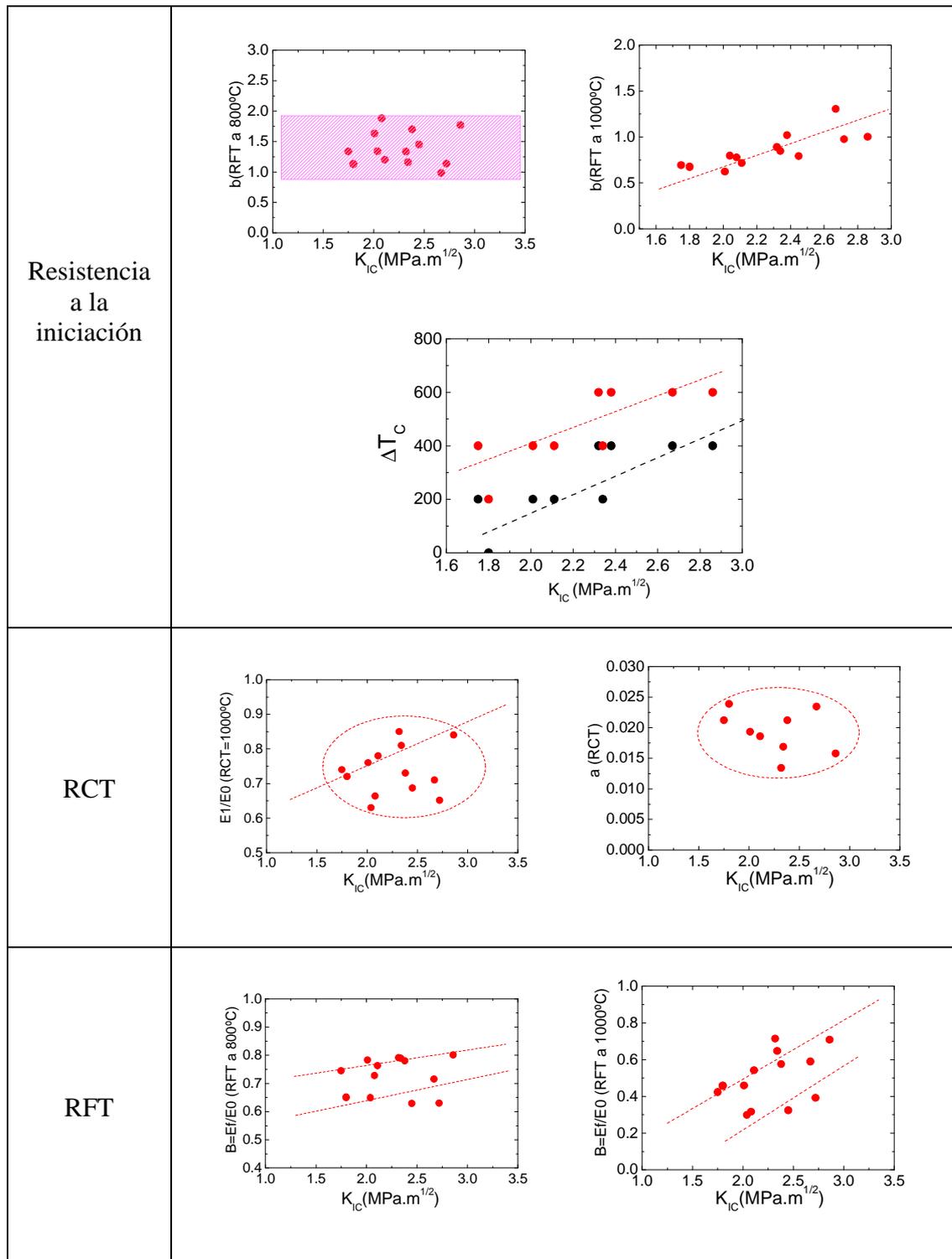


Figura D.11: Resistencia al choque térmico en función de la tenacidad a la fractura de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

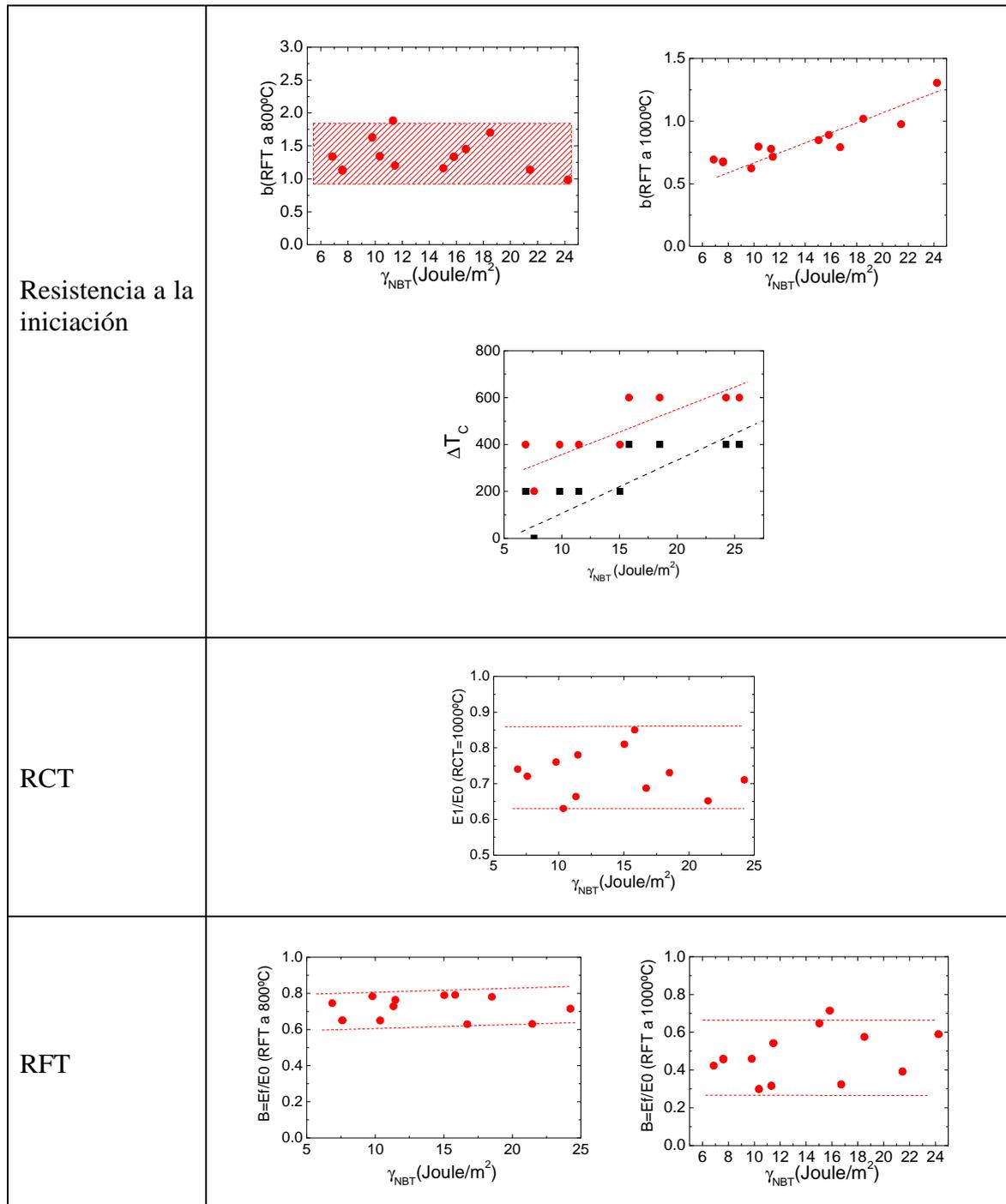
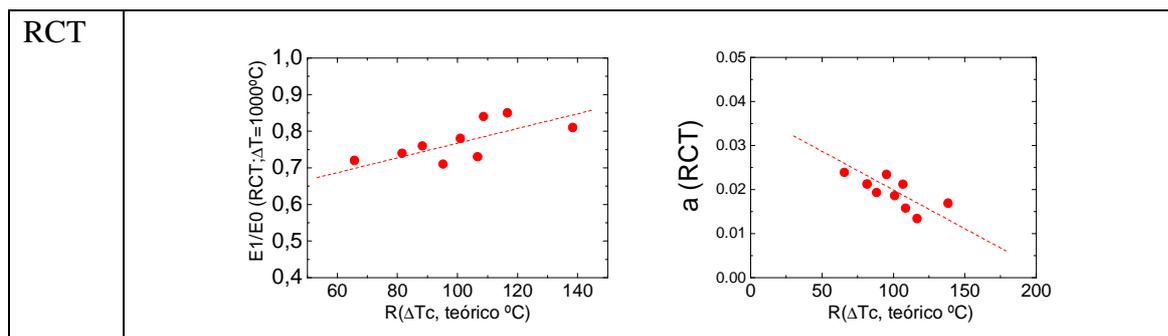


Figura D.12: Resistencia al choque térmico en función de la energía superficial de iniciación de fractura de los composites de Mullita Zirconia Zircón.



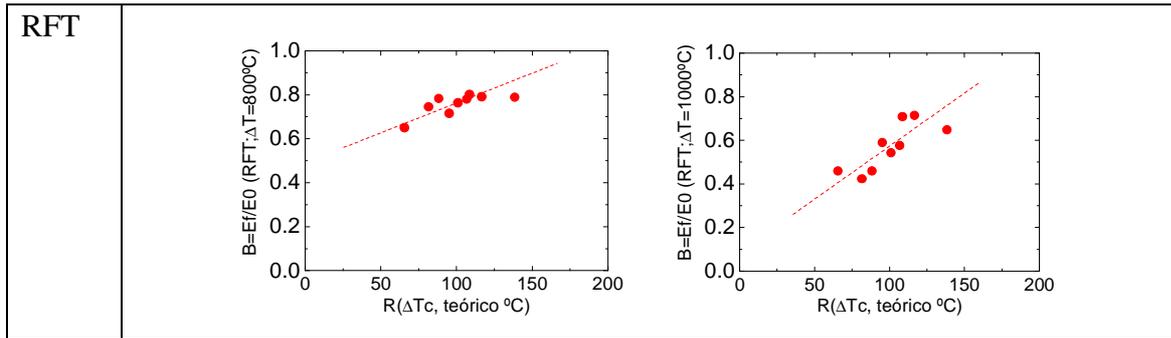


Figura D.13: parámetros experimentales en función del parámetro teórico derivado de la aproximación termoelástica (R) de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

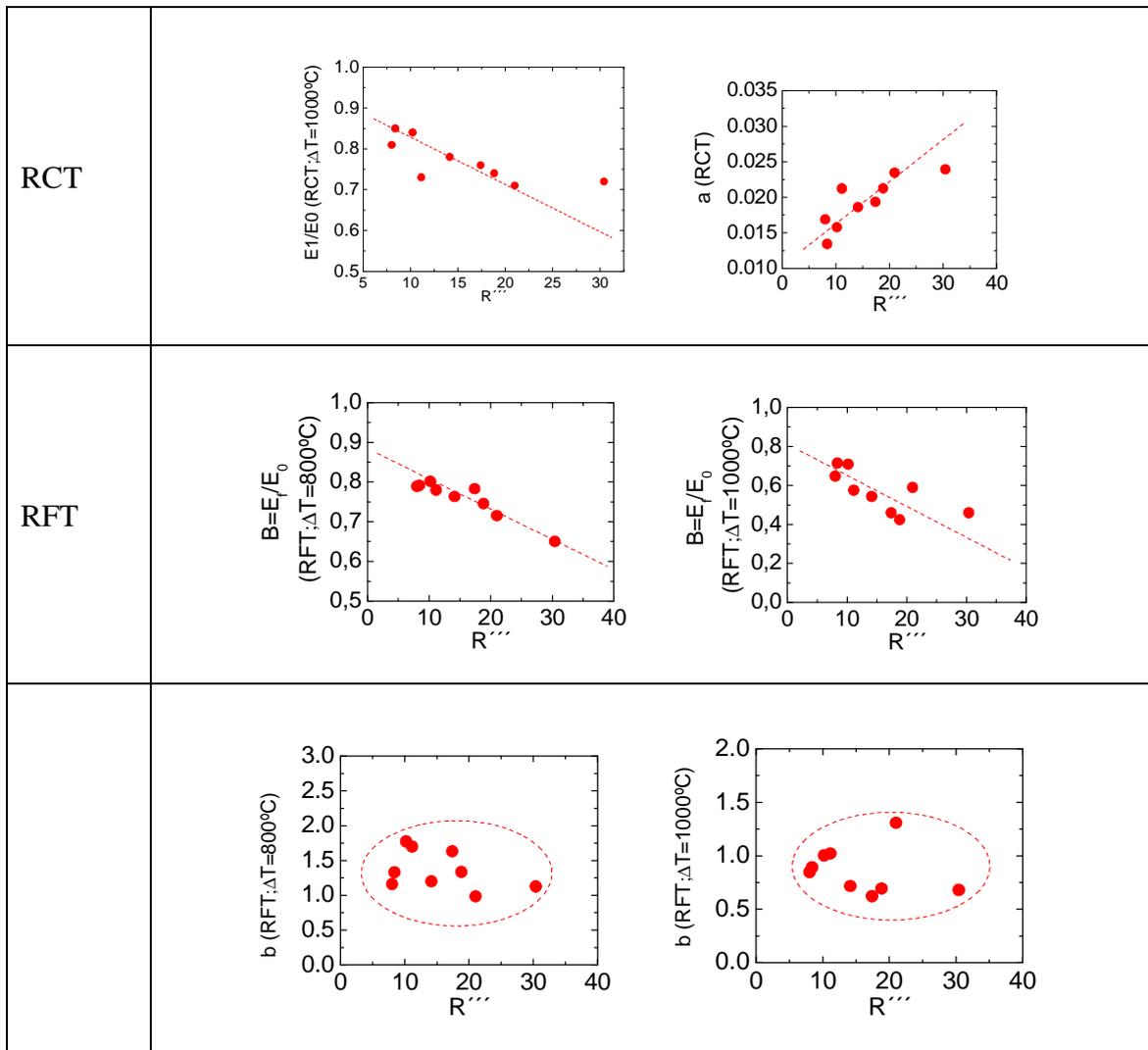


Figura D.14: parámetros experimentales en función del parámetro teórico derivado del modelo basado en el balance energético ( $R'''$ ) de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

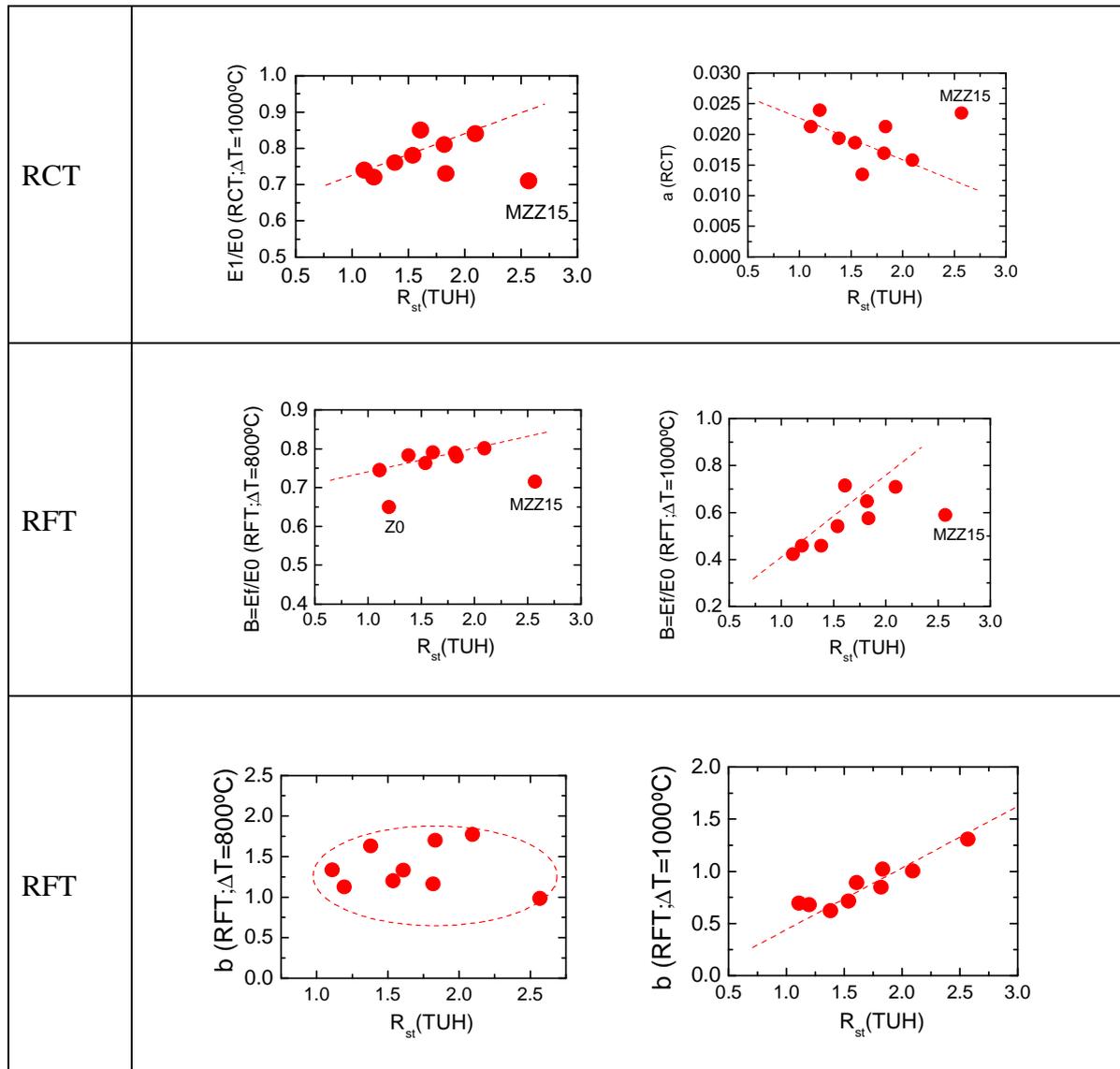


Figura D.15: Parámetros experimentales en función del parámetro teórico derivado de la teoría unificada ( $R_{st}$ ) de los composites de Mullita Zirconia Zircón.

