

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Desarrollo y estudio de cerámicos de alúmina de
bajo coeficiente de dilatación térmica del
sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

Tesina de Licenciatura en Química

Paula Virginia López

2019



Realizada en:

**Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica
(CETMIC)**

CCT La Plata – CONICET – CICPBA

Directora: Lic. María Susana Conconi

Co-director: Dr. Nicolás Maximiliano Rendtorff

Tutora: Dra. María Florencia Hernández

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer formar parte de la UNLP, me llena de orgullo que esta gran casa sea una Universidad pública y gratuita. En especial doy gracias a la Facultad de Ciencias Exactas, en la que pasé tantas horas incorporando conocimiento, por darme también la oportunidad de trabajo para poder finalizar mis estudios.

Al director del CETMIC, Alberto N. Scian, por mostrarme el mundo de los materiales, y así poder elegir esta maravillosa orientación de la carrera; por su comprensión y por abrirme las puertas para realizar la tesina.

Al grupo de investigación que me recibió y me permitió realizar este trabajo, en especial a mis directores y profesores: Susana y Nicolás por brindarme su ayuda y guiarme en todo momento, con entusiasmo y vocación, al igual que mi tutora, Flor H. con su paciencia y buena onda de siempre.

A los cetmiqueanos: Agus V., Agus P., Flor S., Flor Y., Rami, Gustavo, Mati G., Mati S., Damián y Lucas, por ofrecer su ayuda hasta en el más mínimo detalle o simplemente cebar unos mates.

A mis amigos, esas personas que son esenciales: los de siempre y los que conocí en esta etapa.

A mi familia, por bancarme y alentarme siempre, con amor, y darme la tan valiosa oportunidad de estudiar.

A mi novio, gran compañero en todo este recorrido, mi mejor amigo y colega.

Por último, a Cecilia L. y a todas aquellas personas que me escucharon, aconsejaron y acompañaron en esta etapa tan importante de mi vida.

Índice

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	2
2.1. Materiales estructurales y materiales refractarios	2
2.2. Compositos.....	3
2.3. Materiales de alúmina y sus aplicaciones.....	3
2.4. Materiales de mullita	5
2.5. Aplicaciones y antecedentes de compositos de alúmina-mullita	6
2.6. Sinterización	7
2.7. Espodumeno.....	8
2.7.1. Propiedades, origen y aplicaciones del espodumeno.....	8
2.7.2. El espodumeno como fuente de litio	9
2.8. Antecedentes del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$	11
3. OBJETIVOS.....	13
3.1. Objetivo general	13
3.2. Objetivos específicos	13
4. MATERIALES Y MÉTODOS	14
4.1. Esquema general	14
4.2. Materias primas.....	14
4.3. Preparación de las muestras	15
4.3.1. Formulación	15
4.3.2. Molienda y mezclado.....	16
4.3.3. Tamizado.....	16
4.3.4. Conformado	17
4.3.5. Optimización de la temperatura de sinterizado	18
4.3.6. Sinterización.....	18
5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	19
5.1. Medidas térmicas	19
5.1.1. Medidas térmicas de las muestras en verde	19
5.1.1.1. Dilatometría (TMA)	19

5.1.1.2.	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)	20
5.1.2.	Medidas térmicas de las muestras sinterizadas	21
5.1.2.1.	Determinación del coeficiente de expansión térmica mediante dilatometría óptica	21
5.2.	Propiedades texturales	22
5.2.1.	Determinación de la porosidad abierta y la densidad aparente mediante el método de Arquímedes	22
5.3.	Análisis mineralógico	25
5.3.1.	Difracción de rayos X (DRX).....	25
5.3.2.	Cuantificación por el método de Rietveld y aproximación de Le Bail.....	26
5.4.	Análisis microestructural.....	27
5.4.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	27
5.4.2.	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)	30
5.5.	Ensayos mecánicos	31
5.5.1.	Determinación del módulo de elasticidad dinámico (E) mediante el método de excitación por impulso.....	31
5.5.2.	Determinación del módulo de resistencia a la flexión (σ_f) y el módulo elástico estático (E_{est}) mediante el ensayo de flexión en tres puntos	33
5.5.3.	Dureza Vickers.....	36
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
6.1.	Medidas térmicas de muestras en verde.....	38
6.1.1.	Optimización de la temperatura de sinterizado por dilatometría (TMA)	38
6.1.2.	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG).....	39
6.2.	Análisis mineralógico (DRX).....	41
6.2.1.	Difracción de rayos X (DRX) y método de Rietveld	41
6.3.	Medidas térmicas de las muestras sinterizadas.....	44
6.3.1.	Determinación del coeficiente de dilatación térmica por dilatometría óptica diferencial.....	44
6.4.	Propiedades texturales	46
6.4.1.	Determinación de la porosidad abierta y la densidad aparente mediante el método de Arquímedes	46
6.5.	Análisis microestructural.....	47
6.5.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	47
6.5.2.	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	50
6.6.	Ensayos mecánicos	50
7.	CONCLUSIONES	52
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. Resumen

Los materiales de alúmina conforman una familia de materiales cerámicos cuyo componente principal es el óxido de aluminio (Al_2O_3). El desarrollo de estos materiales ha sido tema de investigación desde la década de 1930 pero aún siguen siendo motivo de estudio nuevas estrategias de fabricación de estructuras cerámicas basadas en alúmina mediante la modificación de la composición o de algunas de las etapas de procesamiento.

Por otro lado, si bien el espodumeno ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$) se utiliza como fuente de litio y como materia prima o aditivo en pastas cerámicas, esmaltes cerámicos y en la industria del vidrio, recientemente se ha propuesto ser utilizado en aplicaciones estructurales.

En el presente trabajo se obtuvieron y caracterizaron con éxito materiales de alúmina-mullita a partir de polvos comerciales finos de espodumeno y de alúmina calcinada a una temperatura de 1400°C . Se exploraron composiciones entre 15 y 45 % en peso del primero, siendo esta la principal variable de procesamiento estudiada.

La microestructura desarrollada consistió en una matriz de granos de alúmina, acompañada por granos de mullita redondeados, embebidos en una fase vítrea perteneciente al sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$. No se observaron fases cristalinas de litio.

Se confirmó que el espodumeno es un aditivo adecuado para obtener materiales cerámicos aluminosos densos.

La información recopilada podría utilizarse para obtener una amplia gama de materiales con propiedades termo-mecánicas específicas mediante la modulación de la proporción de espodumeno-alúmina solamente.

2. Introducción

2.1. Materiales estructurales y materiales refractarios

La ciencia de los materiales trata las relaciones de composición y estructura, con las propiedades.

Entre las propiedades de mayor interés para el desarrollo de materiales cerámicos estructurales, se encuentra la refractariedad. Esta es una propiedad fundamental que poseen los materiales cerámicos con alto punto de fusión, la cual implica soportar altas temperaturas sin reblandecerse ni perder su integridad estructural, debido a la fusión de sus fases, en un rango de alta temperatura. Esta propiedad, integra todas las variables químicas, de textura y de proceso que determinan la respuesta de un material refractario durante el uso [1].

Asimismo, existen materiales cerámicos llamados estructurales que no son sometidos a servicios de elevadas temperaturas, pero deben tener excelente comportamiento mecánico y resistencia al desgaste erosivo, en rangos de temperatura intermedia (por debajo de 400°C) [2].

Los materiales refractarios habilitan la producción de otros materiales, como metales, vidrios, productos petroquímicos y cementos. Sin materiales refractarios, la mayoría de los desarrollos científicos y tecnológicos de los últimos 100 años no habrían tenido lugar. La industria de refractarios, se ha desarrollado en respuesta a los avances en las industrias productoras de materiales, en particular la industria del hierro y el acero, que actualmente utiliza más del 60% de todos los refractarios utilizados [3]. La fuerza impulsora para estos desarrollos, ha sido la necesidad de obtener una mayor productividad y vida útil de los refractarios, generalmente a temperaturas más altas, al mejorar las propiedades termo-mecánicas y la resistencia a la corrosión [1].

Otro concepto importante para el desarrollo de materiales cerámicos estructurales es el de resistencia al choque térmico. Este consiste en la aparición de una fractura (parcial o total) en el material, debido a un cambio brusco en la temperatura. La necesidad de evitar este problema, ha llevado a generar estrategias en el diseño y la fabricación de los materiales, una de ellas, es obtener materiales de bajo coeficiente de dilatación térmica (α). Este coeficiente mide el cambio relativo de longitud o volumen que se produce cuando un cuerpo sólido (o un fluido dentro de un recipiente) cambia de temperatura. Este comportamiento debe ser analizado en el rango de temperatura de interés, dependiendo de la sollicitación del material. Algunas aplicaciones están por debajo de 200°C, otras por debajo de 400°C, y otras aplicaciones implican condiciones térmicas más altas (alrededor de los 1000°C o mayor). Asimismo, la industria del vidrio y

la ceramurgia, en general, requieren un comportamiento de expansión muy bajo debido a las condiciones termo-mecánicas severas a las cuales los materiales son utilizados. Además, si los materiales deben soportar desgaste mecánico o cargas, por ejemplo, en las coronas de fusión de hornos de vidrio, el material deberá tener alta resistencia a la fluencia (o *creep*).

2.2. Compositos

Entre los desarrollos principales de materiales en los años recientes se encuentran los materiales compuestos o compositos. Estos materiales ofrecen varias propiedades excepcionales en comparación con los materiales convencionales [4].

Un material compuesto es una combinación de dos o más fases químicamente distintas que establecen regiones continuas, generalmente unidas entre sí, formando interfaces [5]; sus propiedades y rendimiento estructural muchas veces son superiores a aquellas que poseen los constituyentes de manera independiente [4].

En la cerámica avanzada, los materiales compositos tienen un papel industrial y tecnológico importante. El diseño de estos materiales es clave para ajustar las propiedades y comportamientos finales.

2.3. Materiales de alúmina y sus aplicaciones

Los materiales de alúmina conforman una familia de materiales cerámicos cuyo componente principal es el óxido de aluminio (Al_2O_3), también denominado alúmina. El desarrollo de estos materiales ha sido tema de investigación desde la expansión del uso de la alúmina en la década de 1930 [6].

La alúmina se utiliza ampliamente en la tecnología de cerámica estructural y en diversas aplicaciones industriales debido a su gran disponibilidad, bajo costo, y propiedades beneficiosas, representando un sector relevante en el mercado argentino [6][7].

Entre las propiedades mecánicas y físicas más ampliamente estudiadas que proporcionan los cerámicos de alúmina, se destacan: dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión [6] [8] [9] [10] [11] [12] [13]. Estas son particularmente adecuadas en el campo de la cerámica estructural como, por ejemplo, en aislantes eléctricos y térmicos (figura 1), herramientas de corte y abrasivos [6]. También, los cerámicos de alúmina han encontrado aplicación en la ingeniería biomédica para la fabricación de biomateriales [14] [15].

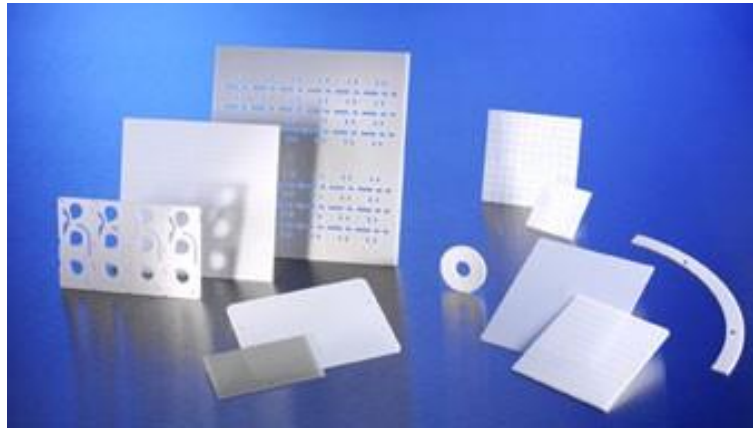


Figura 1. Placas de alúmina de alta pureza utilizadas como sustrato electrónico.

La alúmina, con un alto punto de fusión (2050°C) [12], presenta alta refractariedad. En particular, no experimenta prácticamente ninguna deformación bajo cargas compresivas a temperaturas de hasta 1200°C. Los materiales con gran contenido de alúmina permiten trabajar a temperaturas cercanas a los 2000°C, por eso se eligen para la fabricación de crisoles, ladrillos y placas refractarias para el revestimiento de hornos industriales (figura 2), hornos de laboratorio, rodamientos y herramientas de corte para el mecanizado de metales a alta velocidad [6].

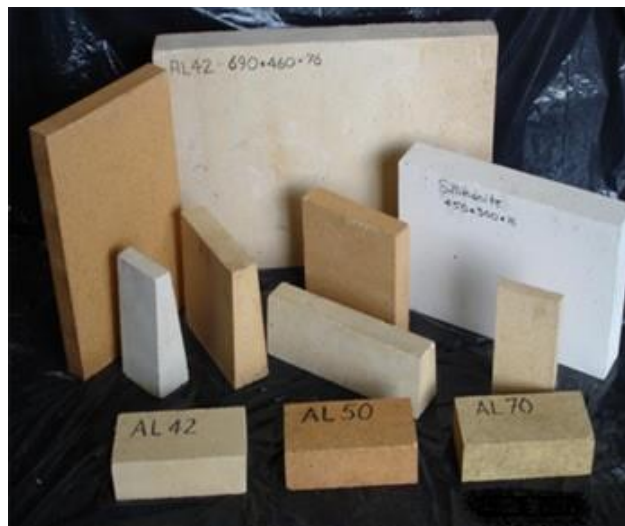


Figura 2. Cerámicos refractarios de alúmina.

Otro uso de este óxido es en el cemento refractario o de alta alúmina, el cual es utilizado como ligante o conglomerante hidráulico para la fabricación de hormigones refractarios [16] [17].

2.4. Materiales de mullita

La mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) se considera la única fase cristalina estable a presión atmosférica del sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, uno de los sistemas más importantes para el desarrollo de la tecnología refractaria. La mullita cristaliza en el sistema ortorrómbico, más comúnmente formando cristales con forma de agujas alargadas (figura 3), excepto cuando se prepara en ausencia de una fase líquida [18].

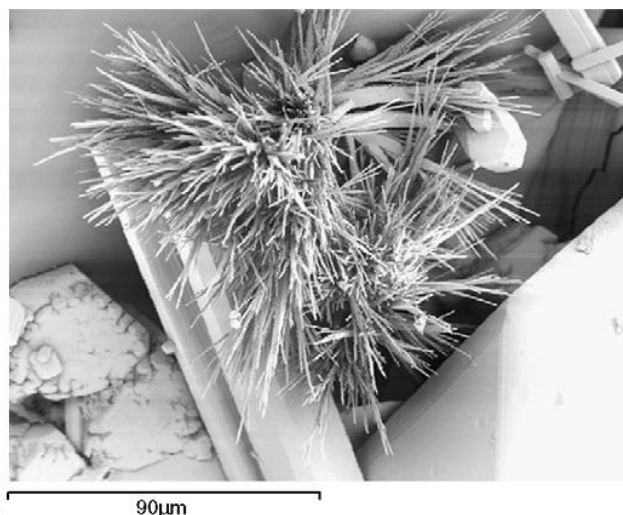


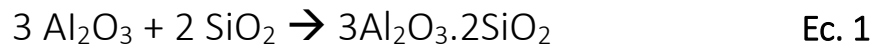
Figura 3. Micrografía de agujas de mullita crecidas hidrotérmalmente en pequeñas drusas de rocas volcánicas en la montaña Eifel (Alemania) [19].

La mullita se considera un material de gran importancia, tanto en el desarrollo de cerámica tradicional como de cerámica avanzada o de alta tecnología, debido a sus sobresalientes propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas [20][21][22]. Los cerámicos de mullita se caracterizan por su buena resistencia mecánica, alta refractariedad, conductividad, baja expansión térmica y alta resistencia al choque térmico, con lo cual pueden ser utilizados para la fabricación de piezas expuestas a temperaturas elevadas [23]. Además, estos materiales poseen excelente estabilidad bajo ambientes químicos severos, como niveles de pH extremos [19]. Por lo tanto, éste es el material refractario silicoaluminoso por excelencia que está presente en la mayoría de los refractarios de uso tecnológico.

La mullita presente en los refractarios puede no haber sido expresamente adicionada como tal en la formulación del material, sino formada por reacción de las materias primas durante el proceso de cocción de los mismos o cuando se encuentra en servicio. Por esta razón, el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ha sido muy estudiado, tanto a partir de la cocción de arcillas y otros materiales silicoaluminosos (rocas con mayor contenido de sílice que la mullita), como en la calcinación de bauxitas de distinta procedencia (rocas con menor contenido de sílice que la mullita).

La obtención de mullita se puede llevar a cabo mediante diferentes rutas de síntesis, a partir de minerales de arcillas [24][25] o de otros precursores de Al_2O_3 y SiO_2 [26][27][28][29][30][31]. En los métodos de procesamiento convencionales, la mullita se obtiene mediante tratamiento térmico de los materiales de partida, esencialmente a través de reacciones controladas por difusión en estado sólido [23][31].

Las reacciones químicas teóricas [28][32] que ocurren entre Al_2O_3 y SiO_2 para formar mullita se pueden resumir de la siguiente manera:



El mecanismo de formación de mullita depende del método de combinación de los reactivos que contienen alúmina y sílice. También está relacionado con la temperatura a la cual la reacción conduce a la formación de mullita (temperatura de mullitización) [23].

La mullita y los cerámicos basados en ella, presentan una gran variedad de formatos, desde monocristales hasta cerámicos policristalinos y polifásicos, y desde productos refractarios de gran tamaño, hasta componentes de ingeniería muy pequeños con alta pureza y homogeneidad [30] [31].

Aunque la mullita ha sido estudiada durante años, constantemente se presentan nuevos retos para la obtención de este material variando sus materias primas y métodos de obtención, buscando así aprovechar los materiales encontrados en las diferentes regiones del mundo para obtener las mejores características y propiedades.

2.5. Aplicaciones y antecedentes de composites de alúmina-mullita

Con el objetivo de mejorar las propiedades de los materiales, por ejemplo, optimizar los valores de la tenacidad a la fractura, se adicionan fases secundarias que actúan desviando la fractura e inducen mecanismos de borde de grano. Cuando las fases secundarias que se introducen adoptan forma de plaquetas, fibras y agujas, se pueden producir materiales cerámicos de alta densidad utilizando técnicas de sinterización no convencional [33][34].

En el caso de los materiales de alúmina, si bien se utilizan en la cerámica estructural avanzada por sus propiedades excepcionales, algunas aplicaciones estructurales también exigen una resistencia superior a la fractura, al choque térmico y a la fluencia que los cerámicos de alúmina no pueden cumplir [33], con lo cual para mejorar estas propiedades, a menudo se fabrican compuestos de alúmina con mullita como fase secundaria [31][33]. La presencia de la fase mullita en los cerámicos de alúmina, modifica la microestructura, y por lo tanto genera un efecto positivo sobre las

propiedades mecánicas finales [34] de los compuestos en comparación con las cerámicos de alúmina pura. Además, eleva la resistencia al desgaste, por ejemplo, los sistemas de blindaje basados en cerámicos de alúmina-mullita con un bajo contenido de fase vítrea poseen alto rendimiento balístico y alta resistencia al desgaste [35] [36].

Para alcanzar una cantidad significativa de mullita en los cerámicos de alúmina, se pueden considerar dos vías: puede añadirse un material que contenga mullita con un pequeño contenido de sustancias formadoras de fase vítrea o, como segunda vía, se puede usar un material a base de silicatos como aditivo. Como ejemplo de esto, se han desarrollado cerámicos de mullita con silicato de zirconio ($ZrSiO_4$) como aditivo para mezclas cerámicas de alúmina [37][38]. Después de la transformación a alta temperatura y la reacción entre sílice y alúmina, se obtendrán mullita y fases cristalinas residuales [35].

En los compositos de alúmina-mullita, se observa la formación de fase vítrea durante la sinterización a alta temperatura. Podría pensarse que la fase vítrea al ser una fase amorfa, disminuye las propiedades mecánicas, pero de hecho es importante para aumentar la densidad final. La evaluación de la presencia de la fase de vidrio puede ayudar a predecir las propiedades físicas de estos compuestos [33].

C. Sadik, et al. [39] desarrollaron cerámicos refractarios a base de mullita y alúmina mediante el método cerámico convencional utilizando mezclas de polvo seco de alúmina pura, alúmina reciclada (con impurezas) con un contenido notable de mullita y, materias primas naturales comunes, tales como arena de sílice. Los productos presentaron alta estabilidad térmica, manteniendo su forma y tamaño hasta $1600^{\circ}C$ y los ensayos de resistencia al choque térmico, no mostraron ningún tipo de degradación (grietas ni deformaciones) lo cual demuestra el carácter refractario de estos materiales. Además, se encontró una elevada resistencia química ya que las muestras no perdieron masa luego de permanecer en medio ácido (pH 1.5) y alcalino (pH 13) [39].

E. Medvedovski et al. fabricaron y estudiaron cerámicos densos de alúmina partiendo de alúminas calcinadas de alta pureza (en el rango de 91 a 99.5 % en peso de alúmina) y materiales a base de alúmina con gran contenido de mullita. También utilizaron aditivos formadores de fase vítrea. Hallaron que los cerámicos conteniendo entre 91 % y 98.5 % de alúmina presentaban una microestructura de cristales de alúmina unidos con fase vítrea donde la fase secundaria, mullita, se encontraba presente en los bordes de grano de los cristales de la alúmina, reforzando la fase vítrea [35]. Concluyeron que es de gran importancia optimizar la relación entre alúmina, mullita y aditivos formadores de fase vítrea para poder maximizar la resistencia al desgaste [36].

2.6. Sinterización

Se denomina sinterización al proceso en el que un polvo o material poroso, ya compactado en una forma requerida (cuerpo verde), se convierte en un sólido útil

mediante tratamiento térmico, a una temperatura que está en el rango entre aproximadamente 50 % y 80 % de la temperatura de fusión del sólido. Para la alúmina, la temperatura de sinterización se encuentra comúnmente en el rango entre 1400°C y 1650°C [40]. De esta manera, el polvo no se funde, en cambio, se produce la unión de las partículas, se reduce la porosidad y aumenta la densificación del cuerpo; el proceso ocurre por difusión atómica en estado sólido, donde la principal fuerza impulsora es la reducción de la energía libre superficial. Este tipo de sinterización se conoce como *sinterización en estado sólido*. Para muchos cerámicos policristalinos, la densidad requerida o la microestructura de la pieza final es difícil de lograr mediante la sinterización en estado sólido ya que requiere una temperatura demasiado alta para el proceso de fabricación previsto. Una solución es el uso de un aditivo, que forme una pequeña cantidad de fase líquida entre las partículas o los granos a la temperatura de sinterización; este método se conoce como *sinterización por adición de una fase líquida*. La fase líquida proporciona un camino de alta difusividad para el transporte de materia a los poros para producir la densificación [40]. Puede ocurrir que el aditivo reaccione produciendo nuevas fases sólidas y esto se conoce como *sinterización por adición de una fase líquida que reacciona*. O puede suceder una *combinación* de estos procesos.

La sinterización de cuerpos densos a partir de polvos de alúmina relativamente puros (>99% en peso) ha recibido más atención que cualquier otro sistema. De hecho, fue considerado como un sistema modelo para el análisis de la sinterización convencional de cerámicos y el efecto de los aditivos y de la sinterización de cerámicos bajo presión [6].

La producción de cerámicos de matriz de alúmina utilizando sinterización en fase líquida, facilita la cocción a temperaturas reducidas y permite protocolos de preparación de polvo menos exigentes [41].

El uso generalizado de la sinterización para la producción de materiales cerámicos y algunos metales ha conducido a una gran variedad de enfoques en el tema. El objetivo clave de los estudios de sinterización es comprender cómo las variables de procesamiento influyen en la evolución microestructural y las propiedades finales para obtener así el producto deseado [40].

2.7. Espodumeno

2.7.1. Propiedades, origen y aplicaciones del espodumeno

El espodumeno es un sílico-aluminato de litio, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, que en estado natural se encuentra como α -espodumeno, este es estructuralmente un “piroxeno” monoclinico con un contenido teórico de Li_2O del 8,03 %. Normalmente este contenido es menor (entre 6 al 7,5%) ya que algunos cationes de Li^{+1} son reemplazados por Na^{+1} y K^{+1} [42] y posee una densidad de 3,2 g/cm³. Este polimorfo de baja temperatura, se descompone

a altas temperaturas, 900-1100°C, produciéndose una transformación irreversible, con una expansión volumétrica de alrededor de un 30 %, al polimorfo β -espodumeno perteneciente al sistema cristalino tetragonal. En esta forma, el mineral presenta una densidad de 2,4 g/cm³ y se caracteriza por exhibir un muy bajo coeficiente de expansión térmica, con un valor menor de $1.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [43].

Los yacimientos de espodumeno corresponden en todos los casos, a pegmatitas de estructura zonada, en las que el mineral se localiza en las bandas intermedias y en el núcleo. En Argentina, encontramos yacimientos de espodumeno en las provincias de Córdoba, San Luis y Salta y se caracterizan por tener gran variabilidad mineralógica. En todos ellos, el mineral se encuentra asociado a cuarzo, feldespato potásico, plagioclasas (oligoclasas y albitas), muscovitas y biotitas, además de la participación de ambligonita y a veces de berilo. En relación con otras pegmatitas, se observa una escasa participación de muscovita y contrariamente una mayor de albita [44].

El espodumeno, se ha utilizado ampliamente durante décadas como fundente de litio [45]; su acción como fundente es tanto por sí mismo como por causa de los eutécticos que forma con otros fundentes. Además rebaja la temperatura de vitrificación y reduce la porosidad final de cuerpos cerámicos [44], estas propiedades son aprovechadas para la formulación de esmaltes y fritas cerámicas [2][45]. También se utiliza, en menor medida, en la fabricación de piezas de loza [46][44] (sanitaria, de mesa y de revestimiento) basadas en arcillas.

El agregado de cantidades suficientes de β -espodumeno a alúmina, puede ayudar a reducir el daño microestructural que tiende a desarrollarse en la alúmina monolítica bajo severos gradientes de temperatura y que conduce finalmente a la rotura del material; esto debido a su bajo coeficiente de expansión térmica [47] [48].

2.7.2. El espodumeno como fuente de litio

Además de todas las aplicaciones del espodumeno en la industria cerámica, el elevado porcentaje de litio, 4-8 %p/p [49], presente en el mineral, ha abierto numerosas perspectivas de industrialización ya que el litio es considerado en todo el mundo como un recurso natural estratégico [50].

América Latina representa el 96% de las reservas mundiales de litio [51]. Los países que integran el llamado triángulo del litio son: Argentina, Chile y Bolivia (figura 4). Estos concentran entre los tres, aproximadamente el 51% de las reservas mundiales del metal y cerca del 80% de los depósitos de litio en salmueras [52]. Entre los depósitos más importantes figuran los salares de Uyuni (Bolivia), Atacama (Chile) y Hombre Muerto (Argentina). En Bolivia se apuesta por una industrialización bajo control estatal, mientras que, en los otros dos países, se opta por el modelo concesional. Las políticas científica, tecnológica e industrial, son fundamentales para el desarrollo de las

capacidades que permitan no solo la explotación sustentable del recurso sino la agregación de valor mediante su transformación [53].

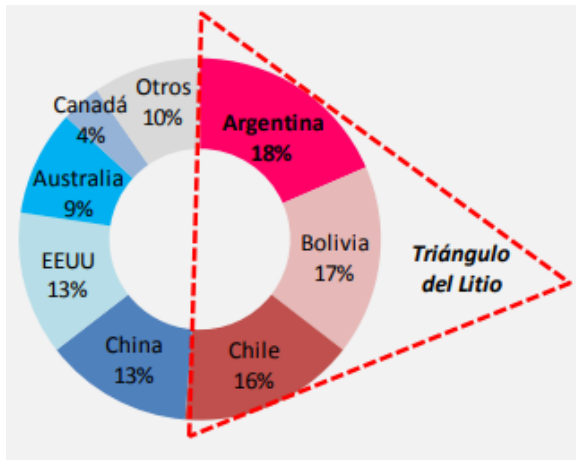


Figura 4. Distribución territorial de los recursos identificados de litio (Año 2017) [54] [55].

El litio se explota tanto de los salares como de las canteras de rocas [52]. Particularmente en Argentina, la explotación en salares del litio es relativamente reciente, mientras que la explotación de canteras de espodumeno (figura 5) tiene más de 70 años. La existencia de minerales de litio en el país (espodumeno) fue comprobada alrededor de 1935 con motivo de la búsqueda y explotación de pegmatitas puntanas portadoras de berilo [56]. El mayor número de yacimientos litíferos se encuentra en las sierras de la provincia de San Luis [52]. Las reservas más importantes de litio en Argentina se concentran en el NOA (noroeste argentino) en los salares de Catamarca (Salar del Hombre Muerto), Salta (Salares del Rincón, Pocitos y Arizaro) y Jujuy (Salares Olaroz y Caucharí). El único en producción comercial es el Salar del Hombre Muerto.



Figura 5. Cantera de extracción de minerales de litio ubicada en Las Tapias, valle de Traslasierra, Provincia de Córdoba.

Existen estrategias químicas y termoquímicas para la obtención de sales de litio (hidróxidos y carbonatos de litio) tanto de salares como de rocas. Estas sales son los *commodities* precursores en la cadena de valor agregado de la mayoría de los

compuestos de litio usados en aplicaciones tecnológicas, como son las baterías de litio [52][53]. Existen estudios de producción de estos *commodities* en la Argentina a partir de espodumeno [57][58].

Algunos campos significativos de aplicación del litio son la metalurgia, la química farmacéutica, la química orgánica, el sector de las grasas y lubricantes a base de litio, sistemas de absorción de humedad [53], materiales cerámicos [59]: esmaltes, cementos, recubrimientos dentales, entre otros. Pero sin duda, las baterías de ion-litio se han consagrado como el sector más dinámico de la economía del litio ya que estas baterías recargables se utilizan en casi todos los dispositivos electrónicos portátiles consumidos en el mundo [55][51], lo cual implica una gran demanda de este valioso metal alcalino. Además existe una creciente demanda para satisfacer la industria de vehículos eléctricos [60].

Otro aspecto importante es que muchos de los beneficios de la incorporación de litio, tanto en el sector energético como en la cerámica tradicional, redundan en el ahorro energético, con el consecuente beneficio en términos económicos, operativos y de optimización de emisiones de gases de efecto invernadero [61] [59].

2.8. Antecedentes del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

El gran interés dedicado al sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ radica en que incluye compuestos de coeficiente de dilatación bajos, nulos o negativos, con lo cual es posible obtener con ellos, piezas muy resistentes al choque térmico [62].

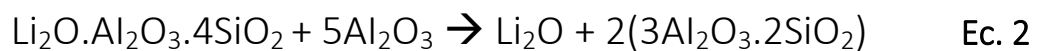
Los minerales que contienen óxido de litio (Li_2O), como el espodumeno, son agentes que promueven la sinterización en fase líquida y son útiles para confeccionar piezas cerámicas y esmaltes. El óxido de litio es un fundente altamente efectivo, especialmente en combinación con otras adiciones de álcalis, así reduce las temperaturas de formación de las fases líquidas y por lo tanto, las temperaturas de cocción, sin afectar negativamente la resistencia a la corrosión [63]. Se ha estudiado cómo influye este óxido en las baldosas de porcelana y se encontró que proporciona baja porosidad y buenas propiedades mecánicas, como resistencia al impacto, dureza, durabilidad y estabilidad de forma [61] [64], además resulta un fundente auxiliar en piezas de porcelana triaxial [65].

Por todas las ventajas dichas anteriormente, algunos autores se interesaron en estudiar la influencia en la composición de las fases, microestructura y propiedades mecánicas finales, de la utilización de espodumeno en el procesamiento de cerámicos de alúmina. B.A. Latella et al. [63] llevaron a cabo cerámicos de formulaciones 85/15, 90/10, y 95/5 %p/p alúmina/ β -espodumeno utilizando una ruta de procesamiento cerámico convencional a 1450°C y compararon sus comportamientos con cerámicos comerciales de base alúmina. Determinaron que la adición de 15% en masa de β -espodumeno en

alúmina, dio como resultado la sinterización en fase líquida, la cual facilita la cocción a temperaturas menores y generó una cantidad mínima de vidrio (<2%) [44][63]. Los precipitados cristalinos de β -espodumeno estaban presentes en la fase vítrea en contacto con los granos de alúmina. Los valores de densidad disminuyeron al aumentar la concentración de la fase minoritaria de menor densidad que incluía principalmente espodumeno en fase vítrea. Los valores de porosidad aparente fueron muy bajos. La dureza y el módulo de Young disminuyeron con el aumento del contenido de espodumeno de forma casi lineal. Por otro lado, A.P. Bayuseno et al. [48] sugirieron que la incorporación de β -espodumeno (en un 15 % en masa) a alúmina de grano grueso desempeña un papel destacado en la prevención de la degradación de las estructuras de alúmina debida al choque térmico.

En otro estudio llevado a cabo por Awaad et al. [47] se describió la influencia de adiciones de 5, 10, 15 y 20 % en masa de β -espodumeno, sobre la composición de fase, microestructura, propiedades físicas, mecánicas y térmicas de composites de β -espodumeno-alúmina utilizando la técnica de sol-gel. Se halló que la adición de 5% de β -espodumeno produce microestructuras con un pequeño contenido de fase mullita; que la presencia de hasta 15% de espodumeno mejora la resistencia mecánica de los compuestos y que el aumento del contenido de espodumeno disminuye el coeficiente de expansión térmica [47].

I.M. Low et al. [32], llevaron a cabo cerámicos a base de mullita modificados con espodumeno mediante rutas de procesamiento cerámico convencional [32] y vía sol-gel [66] y dieron cuenta de que este mineral de litio proporciona un flujo de sinterización eficaz. Además la presencia de 10 % de espodumeno mejora el grado de mullitización y por lo tanto el rendimiento de mullita [66]. Se postula, que esto ocurre debido a que la sílice que se produce en la disociación del espodumeno a altas temperaturas, reacciona con un exceso de alúmina para formar mullita, acorde con la siguiente reacción:



3. Objetivos

3.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo comprende, en primer lugar, la obtención de materiales cerámicos estructurales, densos, con adecuadas propiedades tecnológicas, basados en mezclas binarias de alúmina calcinada y espodumeno industrial, nacional, como aditivo de sinterización. Luego, la correlación de la composición de las fases, las propiedades texturales, mecánicas y térmicas finales, con la formulación inicial, evaluando el efecto del aditivo sobre las propiedades tecnológicas del material. Y así obtener estrategias de diseño de materiales basados en estas formulaciones.

3.2. Objetivos específicos

- Estudiar la aplicabilidad de un recurso mineral nacional, el espodumeno ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$), en la fabricación de materiales cerámicos estructurales.
- Estudiar y desarrollar cerámicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ basados en mezclas alúmina-espodumeno. Es decir, estudiar el efecto de la adición de espodumeno en la sinterabilidad, las fases cristalinas y las microestructuras desarrolladas. Y las propiedades tecnológicas de polvos de alúmina calcinada.
- En base a las correlaciones formulación-procesamiento-estructura-propiedades-comportamiento establecer estrategias de diseño de materiales cerámicos estructurales con bajo coeficiente de dilatación térmica y óptimo comportamiento termo-mecánico.

4. Materiales y métodos

4.1. Esquema general

En la figura 6 se representa, de manera esquemática, el procedimiento general del presente trabajo de tesina y a continuación de la misma, se explicará con detalle cada una de sus etapas.

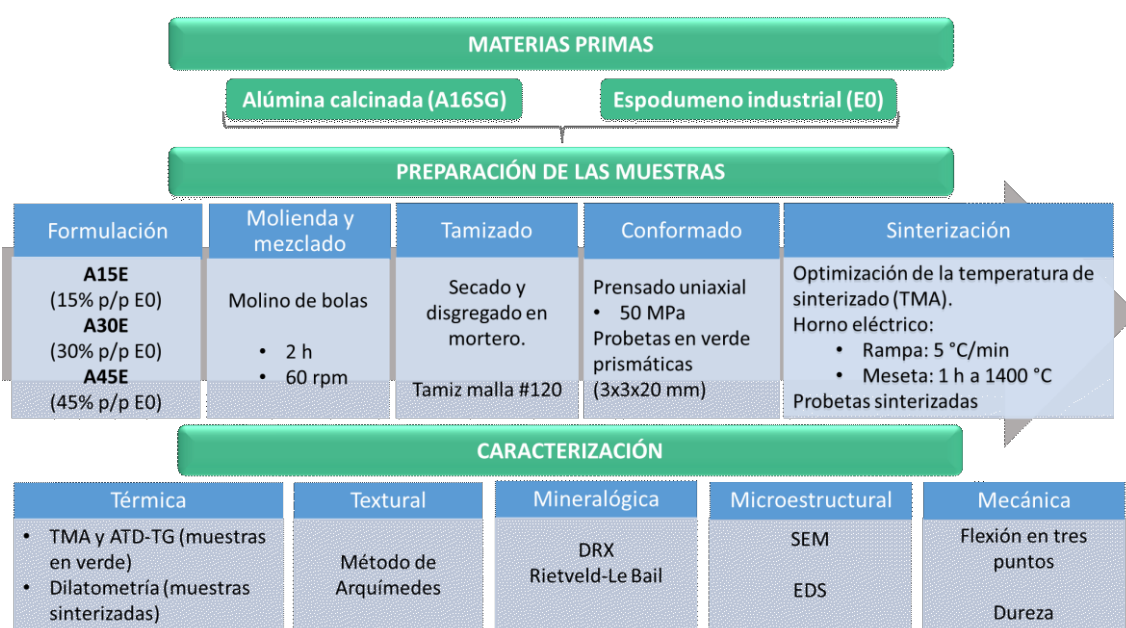


Figura 6. Esquema general del trabajo de tesina.

4.2. Materias primas

Los materiales de partida que se utilizaron en el presente trabajo fueron los siguientes:

- **Alúmina calcinada** (α -alúmina, A-16SG – Almatis GmbH, Germany)
- **Espodumeno industrial nacional** (Piedra Grande, malla #200)

La composición química y mineralógica del espodumeno empleado se muestra en la Tabla 1. La alúmina calcinada presenta impurezas de Na_2O (≈ 0.07 % p/p) y una $D_{50} \approx 0.4$ μm . La cantidad de álcali en el espodumeno es 7.5 % p/p.

Tabla 1. Composición química y mineralógica del espodumeno industrial.

Óxido	% p/p
SiO ₂	71.3
Al ₂ O ₃	20.4
Li ₂ O	3.0
Na ₂ O	3.3
K ₂ O	1.2
PPC	0.5
Fase	% p/p
α- Espodumeno (LiAlSi ₂ O ₆)	37.3
Cuarzo (SiO ₂)	22.2
Albita (Na(AlSi ₃ O ₈))	28.3
Muscovita (KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂)	10.3
Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	1.9
Cookeita ((Al ₄ Li)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈)	Trazas

4.3. Preparación de las muestras

4.3.1. Formulación

Se prepararon mezclas con diferentes composiciones: 15, 30 y 45 % p/p de espodumeno. Para ello, se pesaron en balanza granataria las siguientes proporciones de las materias primas (tabla 2):

Tabla 2. Formulación de las muestras.

Muestra	Alúmina (% p/p)	Espodumeno (% p/p)
A15E	85	15
A30E	70	30
A45E	55	45

4.3.2. Molienda y mezclado

El objetivo de la molienda es disminuir el tamaño de partícula y lograr una mezcla homogénea, todo ello favorece el proceso de sinterización posterior.

En este caso, se llevó a cabo una molienda húmeda de cada mezcla. Para esto se utilizó un molino de bolas (OABM255) (figura 7) con una jarra cilíndrica de alúmina, la cual se llenó hasta un tercio de su volumen con bolillas de alúmina (diámetros entre 2.3 y 3.5 mm) como elementos moledores. Luego se esparció la muestra sobre las bolillas y se añadió etanol al molino hasta cubrir tanto las bolillas, como la muestra. Se tapó la jarra, se la situó sobre los rodillos horizontales del molino y se realizó la molienda durante 2 horas a una velocidad de 60 rpm.



Figura 7. Molino de bolas

La suspensión resultante de cada mezcla se pasó por un tamiz para retener las bolillas, enjuagando estas con pequeñas porciones de alcohol etílico y agua, al igual que la jarra, recolectando estas porciones en el mismo recipiente que la suspensión colada y se llevó a estufa a 120°C en un cristizador por aproximadamente por 48 hs, hasta total evaporación del alcohol/agua.

4.3.3. Tamizado

Las muestras se disgregaron en un mortero de ágata y posteriormente se tamizaron en un tamiz estándar ZONYTEST de malla #120.

4.3.4. Conformado

El conformado de las piezas en verde se llevó a cabo mediante prensado uniaxial a 50 MPa (figura 8). Para esto se pesaron cantidades adecuadas de las muestras de manera de obtener piezas prismáticas de dimensiones 3 mm (ancho) x 3 mm (alto) x 20 mm (largo) con caras planas y paralelas.

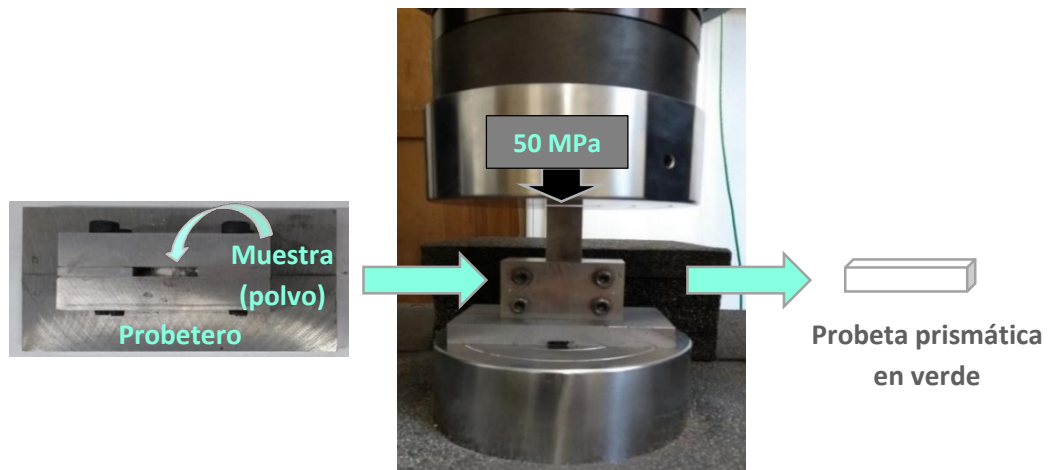


Figura 8. Conformado de las piezas en verde por prensado uniaxial.

En total, se conformaron 8 probetas en verde de cada muestra (figura 9) y se llevaron a estufa a 60°C para mantenerlas libres de humedad.



Figura 9. Probetas prismáticas en verde.

4.3.5. Optimización de la temperatura de sinterizado

La temperatura de sinterizado se optimizó mediante análisis dilatométrico (TMA) y el análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) de las muestras en verde. Se estableció la temperatura de sinterizado a 1400°C. Las curvas obtenidas en ambos ensayos se encuentran en la sección de resultados.

4.3.6. Sinterización

Las probetas en verde se calcinaron en horno eléctrico MHI N17 (cámara de 25x25x27cm³, T máx. 1700°C, programador-controlador de termocupla) con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 1400°C, permaneciendo 1 hora a esta temperatura y enfriando luego a 10°C/min hasta 300°C, obteniéndose las probetas sinterizadas (figura 10).



Figura 10. Probetas sinterizadas a 1400°C en horno eléctrico.

5. Técnicas experimentales

5.1. Medidas térmicas

5.1.1. Medidas térmicas de las muestras en verde

5.1.1.1. *Dilatometría (TMA)*

Mediante el ensayo de dilatometría o TMA (por sus siglas en inglés thermomechanical analysis) se pueden estudiar las variaciones dimensionales de los materiales cuando se someten a un determinado tratamiento térmico. Además, teniendo en cuenta que toda reacción que implique un cambio de fases o aparición de líquido causa cambios volumétricos en las muestras, con esta técnica se puede realizar un seguimiento dinámico de los procesos de reacción y de sinterización que tienen lugar durante el ciclo térmico de las piezas en verde.

El equipo utilizado para el análisis dilatométrico corresponde a la marca Rigaku Thermo Plus EVO 2 TMA 8311 (figura 11).

Las medidas se realizaron hasta 1450°C con velocidades de calentamiento de 5°C/min, sobre las probetas prismáticas en verde.

Mediante este ensayo se determinó la temperatura de sinterización óptima que se utilizaría.

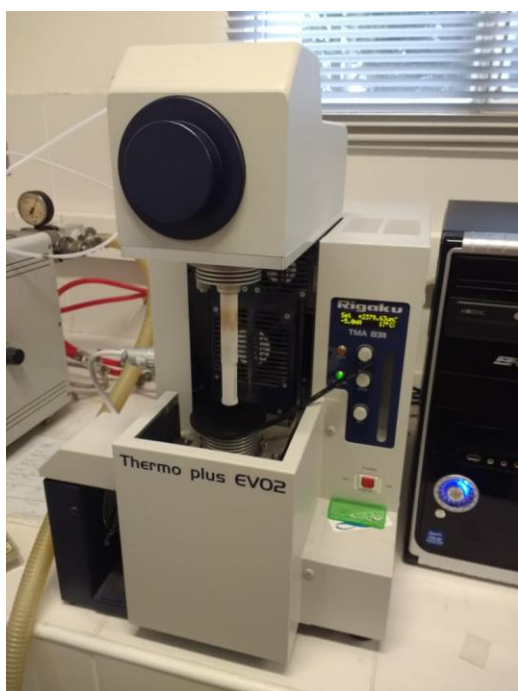


Figura 11. Dilatómetro Rigaku.

5.1.1.2. *Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)*

Estas técnicas de análisis térmico permiten medir simultáneamente los cambios entálpicos y másicos de las transformaciones físicas y/o químicas que ocurren en un material a lo largo de un tratamiento térmico [67].

En el caso del ATD, la propiedad medida es la diferencia de temperatura existente entre la muestra en estudio y una sustancia inerte, de referencia, en función de la temperatura de ésta última, sometidas ambas a un programa de calentamiento y/o enfriamiento. De esta manera, cuando a una determinada temperatura se produce una reacción que libera o absorbe energía, la muestra se calentará o enfriará respecto de la sustancia de referencia, hasta que terminada la reacción volverán a equilibrarse. Esta diferencia de temperatura entre las dos sustancias es registrada en un gráfico donde se observa una línea base idealmente recta (cuando no se produce reacción en la muestra) interrumpida por picos a un lado o a otro de la misma según la reacción sea endotérmica o exotérmica. La información bibliográfica sobre la posición de los picos contribuye en la identificación de las fases presentes.

El análisis termogravimétrico, TG, consiste en medir los cambios de masa de una muestra sometida a un programa de calentamiento. Las pérdidas de masa pueden asignarse a reacciones de descomposición, según la temperatura a la que se producen. Estas pérdidas de masa, si pueden medirse sin solapamientos, se utilizan para calcular o aproximar la cantidad de fase que se descompone.

Los ensayos de análisis térmico diferencial y termogravimétrico se realizaron en equipo Rigaku EVO Plus II 8121 (Figura 12). La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min hasta 1450°C en corriente de aire, utilizando una masa de muestra en polvo (cruda) de aproximadamente 35 mg en crisoles de Pt. Se utilizó alúmina como material de referencia.

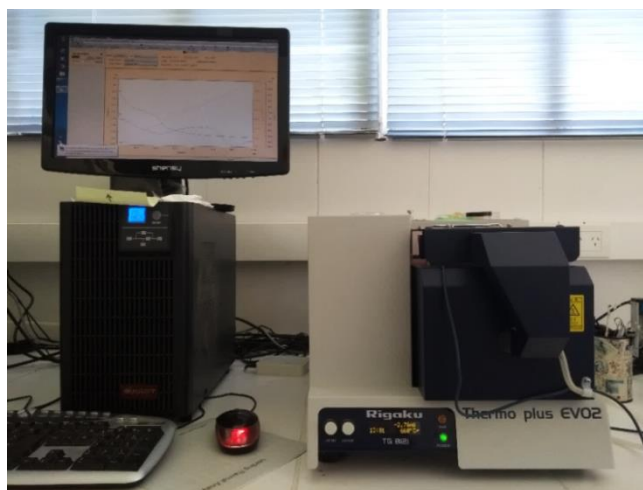


Figura 12. Equipo de análisis ATD-TG Rigaku.

5.1.2. Medidas térmicas de las muestras sinterizadas

5.1.2.1. Determinación del coeficiente de expansión térmica mediante dilatometría óptica

La dilatometría es una técnica de gran precisión utilizada para medir el cambio en la longitud, volumen o alguna dimensión métrica que sufre un cuerpo físico debido al aumento de temperatura.

La dilatación de un material, viene dada mediante el coeficiente de dilatación térmico lineal (α), que expresa el incremento de longitud de un cuerpo en función de la temperatura y se define como el aumento de longitud (ΔL), dividido por la longitud inicial (L_0) al experimentar la muestra un aumento de temperatura (ΔT):

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

ΔL = variación de longitud ($L_f - L_0$)

L_0 = longitud inicial

ΔT = variación de temperatura ($T_f - T_0$)

Comúnmente estos coeficientes representan el valor promedio entre 25°C y 1000°C y se expresan en unidades de °C⁻¹.

Para la medición del coeficiente de dilatación de los materiales obtenidos se utilizó un dilatómetro óptico diferencial LINSEIS L74 (figura 13) que se compone de un horno tubular horizontal, una cámara de alta resolución y una fuente de luz, estos dos componentes en conjunto son los que permiten el registro de imágenes permitiendo que se pueda realizar un análisis visual en tiempo real de la expansión de la muestra.

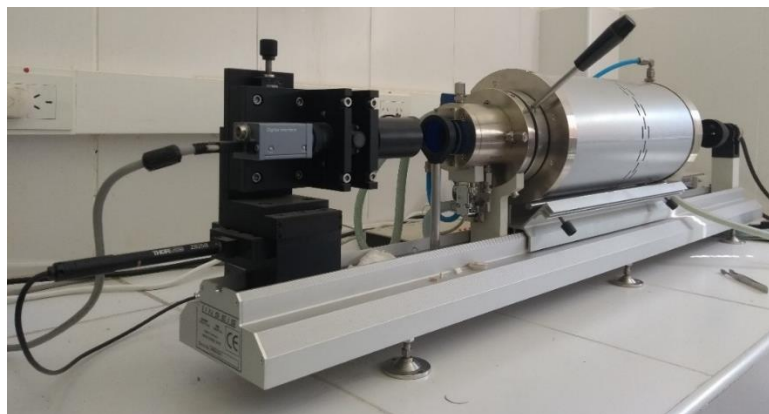


Figura 13. Dilatómetro óptico diferencial LINSEIS.

La ventaja de este método es que la muestra no se carga con ninguna fuerza por lo que para muestras blandas o muestras que se funden durante la medición, esto conduce a un resultado que no se distorsiona por la presión de contacto.

Los materiales fueron evaluados en forma de probetas prismáticas de 3 x 3 mm de base y 10 mm de altura con un corte diagonal a 45° en la parte superior. Los ensayos fueron realizados en atmósfera de aire estanco con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 1000°C utilizando alúmina como material de referencia y disponiendo las muestras como se muestra en la figura 14.

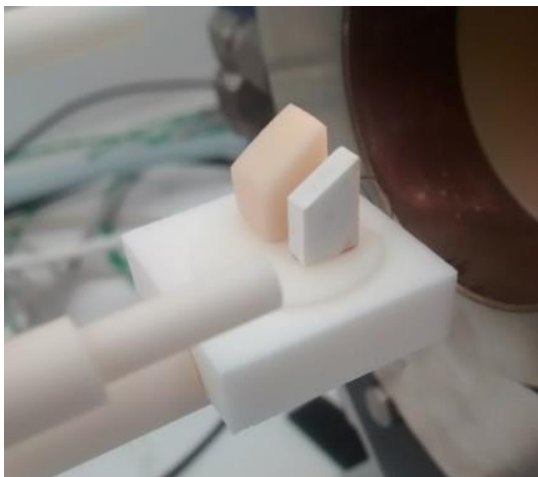


Figura 14. Disposición de la pieza a ensayar y la referencia (alúmina), montadas en el portamuestra del dilatómetro óptico diferencial.

5.2. Propiedades texturales

5.2.1. Determinación de la porosidad abierta y la densidad aparente mediante el método de Arquímedes

El método de Arquímedes permite el cálculo experimental de la densidad y la porosidad abierta de los materiales en forma general. El experimento consiste en medir la masa de la muestra seca, lograr introducir un líquido de densidad conocida en los poros abiertos de la muestra y luego medir la masa de la misma muestra con la porosidad ocupada por el líquido de trabajo (generalmente agua para muestras sinterizadas y kerosene para las muestras en verde). Finalmente se mide el empuje de la muestra sumergida en el mismo líquido (Norma IRAM 12510).

Cabe destacar que las muestras pueden tener cualquier forma, lo que hace que esta técnica sea muy versátil, pero permite estimar sólo la porosidad accesible al líquido de trabajo.

Existen dos metodologías de trabajo para que el líquido penetre en los poros. En la primera, la muestra debe hervir en el líquido de trabajo por, al menos, 2 horas; la ebullición hace que el aire incluido en los poros salga y su volumen se ocupe por el líquido. La segunda metodología consiste en hacer vacío al sistema muestra-líquido y que poco a poco el aire de los poros se vaya reemplazando con líquido. En el presente trabajo, se optó por esta segunda metodología (figura 15). Se utilizó una balanza analítica (figura 16) y agua destilada como líquido de trabajo. Las medidas se realizaron por duplicado sobre 8 piezas de cada muestra.

El volumen aparente (V_{ap}) se calcula como:

$$V_{ap} = \frac{P_{sat} - P_{sum}}{\delta_{líq}} \quad \text{Ec. 4}$$

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

$$P = \frac{(P_{sat} - P_{sec}) / \delta_{líq}}{V_{ap}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5}$$

Y la densidad aparente o peso específico (bulk density) δ_{ap} , es el cociente entre el peso de la muestra seca y su volumen aparente (que incluye los poros) se expresa en g/cm^3 como:

$$\delta_{ap} = \frac{P_{sec}}{V_{ap}} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

P_{sec} = Peso seco

P_{sat} = Peso saturado con fluido

P_{sum} = Peso sumergido



Figura 15. Piezas sumergidas en agua y en vacío.



Figura 16. Equipo y balanza analítica utilizados en el método de Arquímedes.

5.3. Análisis mineralógico

5.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es de gran utilidad en el campo de la ciencia de los materiales dado que permite identificar, cuantificar y caracterizar las fases cristalinas presentes en un sólido [68]. Los cristales están conformados por átomos o iones regularmente espaciados a distancias similares a la longitud de onda de esta radiación. Debido a esta propiedad cuando un frente de ondas de rayos X incide sobre los planos de un cristal (figura 17), dos ondas en fase son dispersadas por los átomos del cristal en una dirección definida por el ángulo con respecto al plano hkl, es decir, los planos reticulares actúan como espejos de la radiación incidente. Los rayos X reflejados por dos planos sucesivos de la familia hkl sufren interferencia constructiva si la diferencia de camino de la radiación es un número entero de longitudes de onda, tal como lo define la ley de Bragg (1913):

$$2 d_{hkl} \text{ sen}\theta = n \lambda \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

d_{hkl} = espaciado interplanar

θ = ángulo de incidencia

λ = longitud de onda de la radiación.

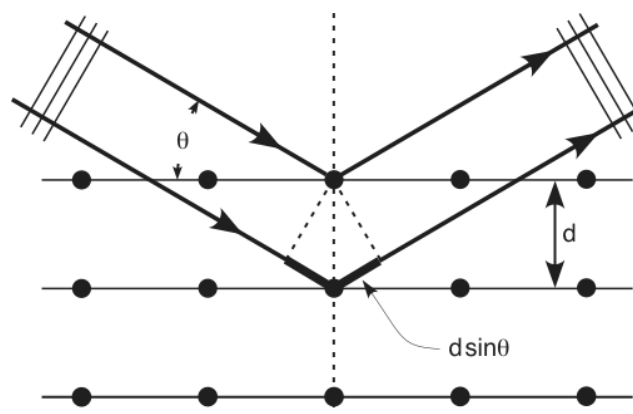


Figura 17. Esquema del fundamento de la técnica de DRX.

Dependiendo de las condiciones de interferencia, cada plano de átomos produce una serie de n reflexiones, a partir de los cuales puede calcularse la distancia interlaminar empleando la ecuación de Bragg. Cada compuesto tiene su propio conjunto

característico de valores d_{hkl} e intensidades (patrones), las cuales son utilizadas para su identificación [69].

En el diagrama de rayos X quedan definidos los picos correspondientes a cada una de las fases presentes en la muestra analizada con su posición (2θ) e intensidad. La intensidad de los picos se relaciona con la cantidad de cada fase presente y con la disposición de los átomos en la celda (unidad de la estructura cristalina)[70].

La identificación de las fases presentes se realiza por comparación del diagrama de difracción obtenido con los almacenados en la base de datos "Powder Diffraction File" donde se encuentra compilada una vasta cantidad de diagramas de difracción de diferentes sustancias cristalinas. Esto se realiza con el programa de búsqueda X'Pert HighScore.

Las muestras dispuestas en forma de polvo fueron analizadas en un difractor X'Pert con goniómetro Philips 3020, con radiación Cu-K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y filtro de Ni a una potencia de 35 kV y a una intensidad de corriente de 40 mA. El barrido se realizó en el intervalo de 2θ desde 3° a 70° en pasos de $0,04^\circ$ y tiempo de conteo de 2 segundos por paso.

5.3.2. Cuantificación por el método de Rietveld y aproximación de Le Bail

La cuantificación de las fases obtenidas se realizó con el programa Fullprof (Versión 6.00 – Marzo 2017) aplicando el método de Rietveld [71] [72]. Este método, desarrollado por Hugo Rietveld en 1969, con el fin de refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones, actualmente ha extendido su uso para realizar análisis de estructura y defectos cristalinos, medición de parámetros reticulares y análisis cuantitativo en difracción de polvos por rayos X. El método consiste en ajustar, punto a punto, las intensidades calculadas correspondientes a todo el espectro, con las experimentales, basándose en un determinado modelo de estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra. Los parámetros incluidos en el modelo son refinados hasta obtener el mejor ajuste de cuadrados mínimos de los miles de y_i pertenecientes al difractograma.

Los datos cristalográficos de inicio para cada fase fueron extraídos de la literatura.

Para realizar el análisis de Rietveld, debe conocerse la estructura cristalina para cada fase presente en la muestra. Por lo tanto, en sí mismo, no permite incluir fases amorfas o no cristalinas. Para poder cuantificar el contenido de estas fases, se ha implementado la aproximación de Le Bail [73], en la cual se incluye el vidrio de sílice en el refinamiento a través de un modelo estructural con defectos cristalinos derivado de la α -carnegieite, introduciendo defectos de tamaño de cristal para reproducir el ensanchamiento.

5.4. Análisis microestructural

5.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning electron microscopy) es una técnica de gran importancia en la ciencia de los materiales, como así también en otras áreas debido a su alto poder de resolución y versatilidad.

Sus aplicaciones principales en el área de materiales son: caracterización microestructural, identificación de fases cristalinas y transiciones de fase, composición superficial, topografía superficial y determinación de tamaños de grano, entre otras.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV.

El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento, coincide con la aparición de brillo que es proporcional a la señal emitida en un determinado punto de la pantalla.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información topográfica de la muestra.

La emisión de electrones retrodispersados depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas.



Figura 18. Microscopio electrónico de barrido JEOL.

Para la obtención de micrografías de los sólidos se empleó un equipo Jeol modelo JCM-6000 (figura 18), a un potencial de trabajo de 10 y 15 kV, utilizando detectores del tipo *Backscattered Electron Imaging (BEI)* y *Secondary Electron Imaging (SEI)*.

Para un primer análisis de las muestras sinterizadas, se fracturó una probeta de cada muestra y se depositó sobre ellas una capa conductora de oro utilizando un metalizador Denton Vacuum modelo Desk V (figura 19).

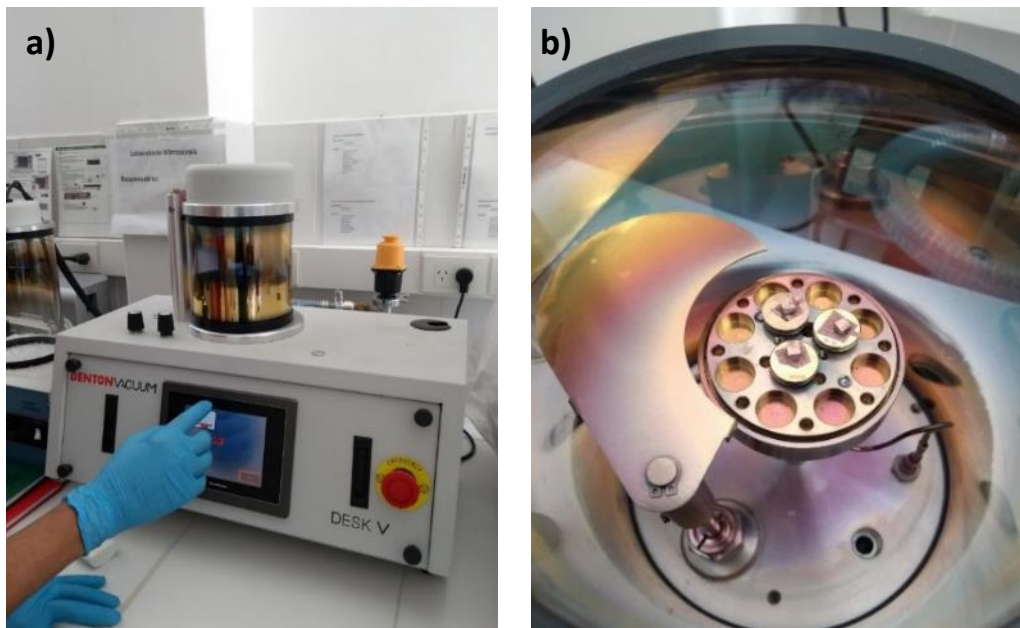


Figura 19. a) Metalizador Denton Vacuum. b) Muestras fracturadas metalizándose.

Posteriormente se estudió la microestructura de las muestras sinterizadas luego de pulir sus superficies, para esto, se realizaron los siguientes pasos de preparación de las muestras:

- Includido: Las muestras sinterizadas se incluyeron en resina epoxi WILPOX para facilitar su manipulación.
- Desbastado: El proceso de desbastado se realizó vía húmeda (agua) utilizando polvos abrasivos de carburo de silicio de distinta granulometría, relativamente gruesa, durante 10 minutos cada uno, en manera descendente en el tamaño del elemento desbastador (malla 240, malla 400, malla 1000) (figura 20).
- Pulido: Esta etapa se realizó con una máquina pulidora, utilizando pastas de diamante con diámetro descendente, de 15, 9, 3 μm , sobre telas marca Buehler, de manera de pulir cada vez más fino y utilizando kerosene como medio lubricante. 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.



Figura 20. Desbastado con polvo de carburo de silicio de las muestras incluidas en resina.

Luego de cada uno de los pasos de desbaste y pulido se lavó la muestra y se la sometió a ultrasonido para eliminar los restos del paso anterior. En la figura 21 puede observarse una fotografía de la muestra ya preparada.



Figura 21. Muestras incluidas en resina, desbastada y pulida.

Seguido a estos pasos, se realizó la determinación de la dureza de los materiales ya que, para este ensayo, se requiere que las muestras se encuentren pulidas, y además para observar con SEM las indentaciones en las muestras. El ensayo de dureza será explicado con detalle más adelante.

Con el fin de diferenciar el borde de grano de las diferentes fases, se realizó un ataque químico (etching) sobre una porción de la superficie de las muestras sinterizadas y pulidas. El tratamiento consistió en: agregar unas gotas de ácido fluorhídrico sobre la superficie pulida, dejarlo actuar de 5 a 10 segundos y lavar la muestra con agua.

Finalmente, se metalizó la superficie para volverla conductora (figura 22).



Figura 22. Muestras con un ataque ácido parcial (etching químico) sobre la superficie de las piezas y metalizadas con oro.

5.4.2. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Como técnica auxiliar de la microscopía electrónica se utilizó la espectrometría de dispersión de energía de rayos X para la caracterización química de la superficie de las muestras.

La técnica consiste en hacer incidir radiación sobre los átomos de manera que los electrones de las capas más internas se exciten a capas de mayor energía. En el proceso inverso, en la desexcitación de los electrones a niveles de menor energía, los átomos emitirán radiación. La radiación emitida en dicha desexcitación es característica para cada elemento, por lo cual el elemento en cuestión puede ser identificado a partir de la medida de radiación emitida del mismo. A su vez, pueden ocurrir varios mecanismos de desexcitación de los electrones, dependiendo de los niveles inicial y final del electrón [74]. En la figura 23 se esquematizan los saltos electrónicos (asociados a la desexcitación de los electrones) más comunes.

Generalmente, se suelen usar las transiciones denominadas $K\alpha$ y $K\beta$ para la identificación de los elementos químicos presentes en un material.

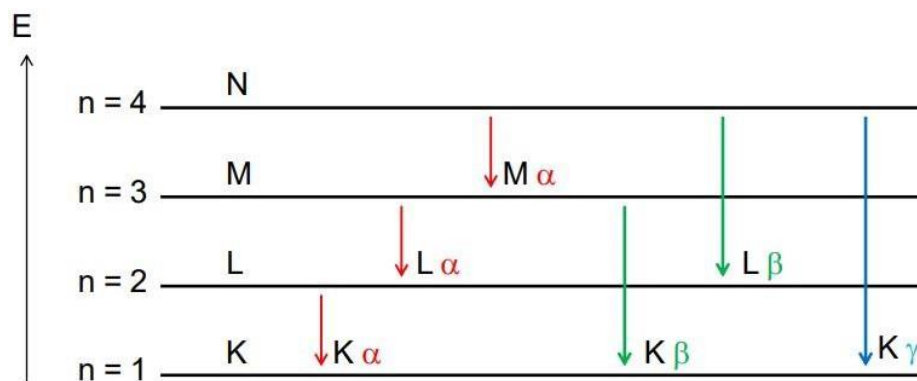


Figura 23. Esquema de mecanismos de desexcitación de los electrones.

Las muestras pulidas y metalizadas se analizaron en el microscopio Jeol modelo JCM-6000, con accesorio EDS, a un potencial de trabajo de 15 KeV.

5.5. Ensayos mecánicos

5.5.1. Determinación del módulo de elasticidad dinámico (E) mediante el método de excitación por impulso

El módulo de elasticidad de los materiales fue medido por el método de excitación por impulso, que es una variación del método de resonancia (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 24 donde se apoya sobre soportes perpendiculares a la barra a una distancia de 0,224 de la longitud de la misma (coincidente con los nodos del modo normal de vibración).

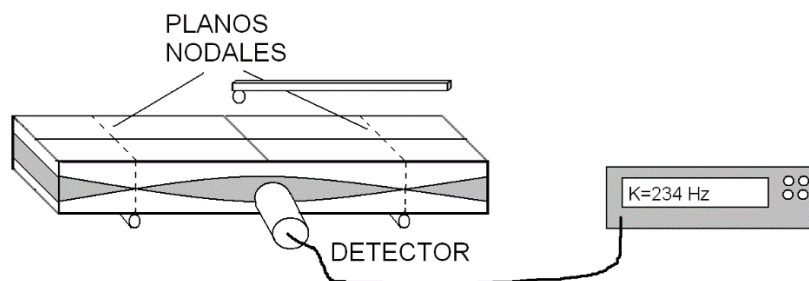


Figura 24. Esquema del equipo utilizado en el método de excitación por impulso para la evaluación de E en una probeta prismática.

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

$$E = 0.9465 \left(\frac{m f f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

E = módulo de Young.

m = masa de la barra.
b = ancho de la barra.
L = longitud de la barra.
t = espesor de la barra.
f_f = frecuencia fundamental en Hz.
T₁ = factor de corrección.

El factor de corrección T₁ viene dado por la siguiente ecuación:

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

Ec. 9

Si la relación entre la longitud y el espesor de la barra es suficientemente grande (L/t>20) la expresión de la ecuación 9 se simplifica a la ecuación 10:

$$T_1 = \left[1.000 + 6.585 \left(\frac{t}{L} \right)^2 \right] \quad \text{Ec. 10}$$

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 sobre las probetas sinterizadas mediante este método con un equipo marca GrindoSonic, Modelo MK5 "Industrial" según lineamientos de la norma ASTM C1198. 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 sobre 8 probetas de cada material estudiado.



Figura 25. Equipo de ensayo de módulo de elasticidad por excitación por impulso Grindosonic modelo Industrial.

El equipo se muestra en la figura 25 y en la figura 26 se muestra la forma en que se dispuso la pieza a ensayar.

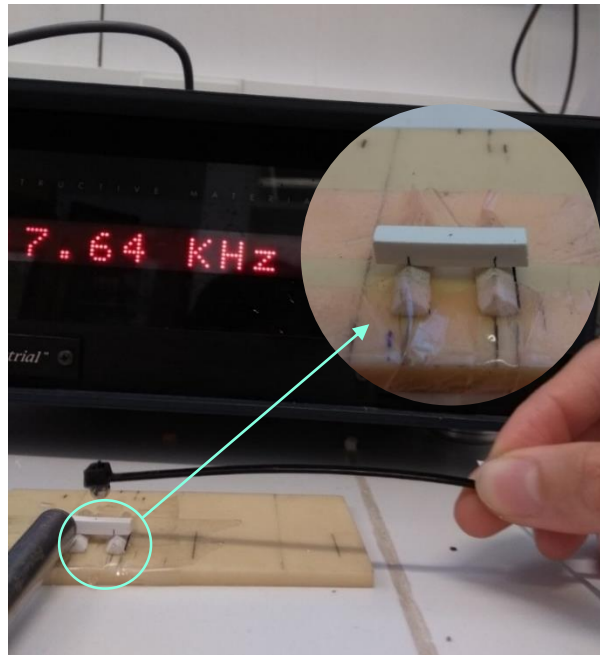


Figura 26. Disposición de la pieza, el detector y el percutor que se utilizó para el impacto de la pieza en la realización del método de excitación por impulso.

5.5.2. Determinación del módulo de resistencia a la flexión (σ_f) y el módulo elástico estático (E_{est}) mediante el ensayo de flexión en tres puntos

El módulo de resistencia a la flexión también llamado MOR, y el módulo elástico estático, son parámetros de gran utilidad para caracterizar la resistencia mecánica de materiales cerámicos.

El módulo de resistencia a la flexión (σ_f) se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3 F L}{2 b t^2} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

F = carga final de rotura (Newton)

L = luz de apoyo

b = ancho de la probeta

t = espesor de la probeta

El módulo elástico (E_{est}) determinado por el ensayo de flexión en tres puntos se calcula con la siguiente ecuación:

$$E_{est} = \frac{F}{\delta} \cdot \frac{L^3}{4 b t^3} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde:

F = carga final de rotura (en Newton)

δ = deformación cuando se aplica la carga

L = luz de apoyo

b = ancho de la probeta

t = espesor de la probeta

F/δ = pendiente de la curva en la zona de comportamiento elástico lineal (figura 27) del gráfico tensión-deformación.

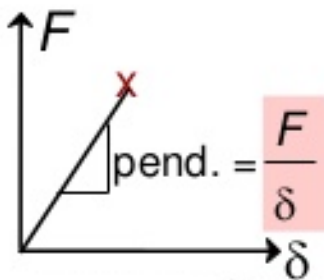


Figura 27. Esquema de zona elástica en el gráfico tensión-deformación de donde se determina la pendiente para el cálculo de E.



Figura 28. Máquina utilizada para realizar el método de flexión en tres puntos sobre las probetas sinterizadas.

En este estudio, las medidas de resistencia a la flexión y el módulo elástico estático de los materiales estudiados fueron realizadas en una máquina de ensayos mecánicos universal (Universal testing machine INSTRON 4483) (figura 28) siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C1161-02.

El esquema del sistema de medida para la evaluación de σ_f y E_{est} se muestra en la figura 29, donde se observa que la probeta se apoya sobre soportes perpendiculares a la misma, de manera equidistante, para que la aplicación de la carga vertical se realice a distancia media del largo total y en el centro de la probeta. En la figura 30 se muestra una fotografía de la disposición de la pieza preparada para el ensayo en la máquina.

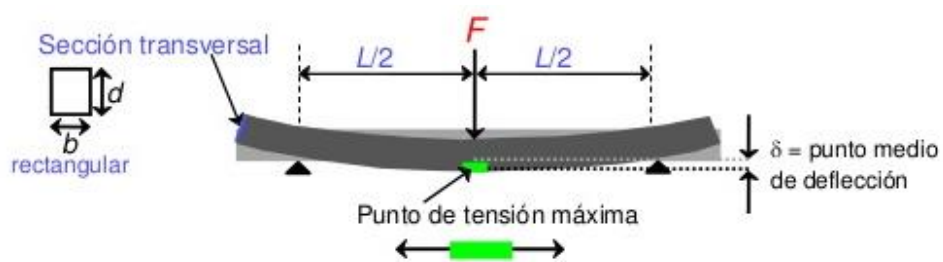


Figura 29. Esquema de probeta soportada sobre dos apoyos donde se le ejerce una carga vertical en el ensayo de flexión en tres puntos.

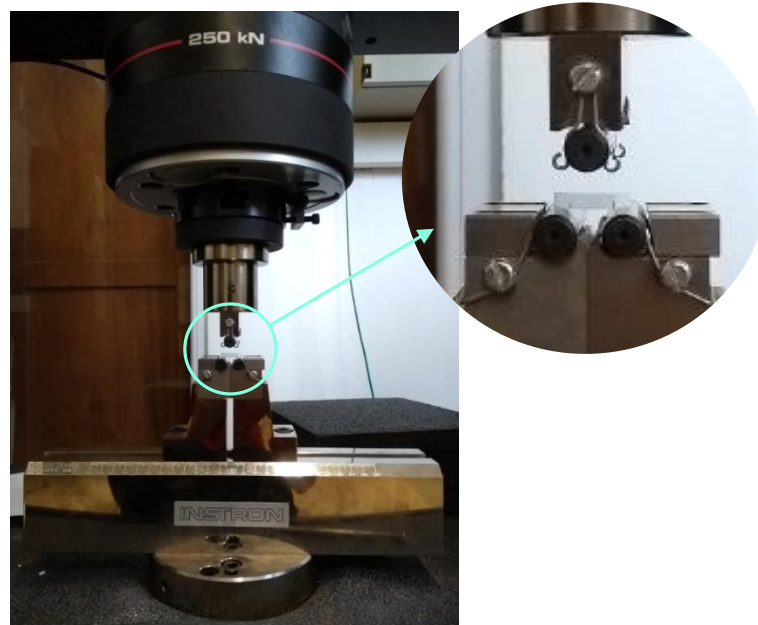


Figura 30. Disposición de la pieza preparada para el ensayo de flexión en 3 puntos.

La evaluación de la resistencia a la flexión y E_{est} se realizó sobre 8 probetas para cada material. La longitud (L) entre los apoyos, fue de 15 mm y la velocidad de aplicación de la carga fue 0.1 mm/min. En el presente estudio σ_f se expresó en MPa y E_{est} en GPa.

En la tabla 3 se muestran algunos valores típicos de los parámetros estudiados para algunos materiales.

Tabla 3. Valores típicos de MOR y E_{est} de algunos materiales [75]

Material	σ_f (MPa)	E_{est} (GPa)
Nitruro de Si	250-1000	304
Carburo de Si	100-820	345
Óxido de Al	275-700	393
Vidrio (soda)	69	69

5.5.3. Dureza Vickers

La dureza se evaluó utilizando el método Vickers según norma ASTM C-1327 (1999). El ensayo correspondiente consiste en presionar un indentador de diamante sobre la superficie pulida de la probeta a una determinada carga, entre 1 y 1000 g, durante cierto tiempo de modo que se produzca lo que se conoce como “indentación” o huella de geometría piramidal, cuyas dimensiones establecen la resistencia de cada material a ser deformado [76] (figura 31). Considerando la carga aplicada, el tiempo de aplicación de dicha carga y midiendo con microscopio las diagonales de la impronta producto de la indentación, se puede calcular mediante la siguiente fórmula, la dureza (H_v) del material:

$$H_v = 1,854 \cdot \frac{P}{a^2} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

P = carga en Kgf que se suministra al penetrador

a = longitud media de las diagonales medidas, en mm

Esta técnica es muy utilizada para el ensayo de materiales frágiles, tales como la cerámica.

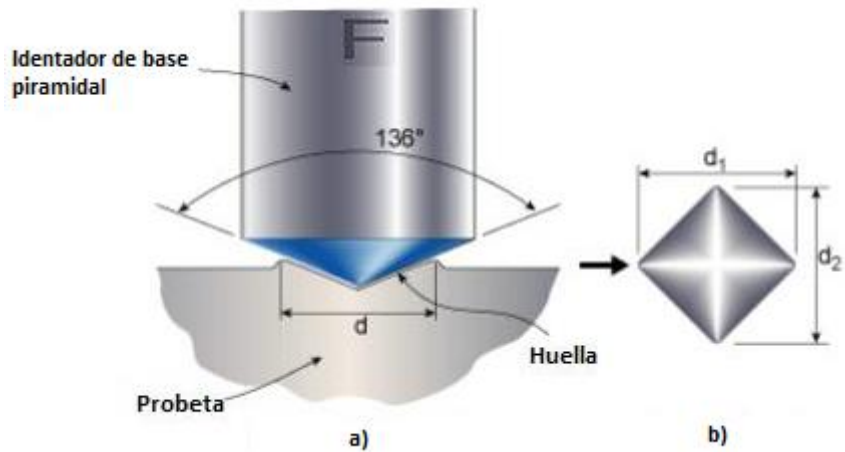


Figura 31. a) Esquema del método Vickers. b) Forma y dimensiones de la indentación.

En los ensayos de dureza Vickers se utilizó un durómetro Buehler, modelo 1100. Sobre cada superficie se aplicó una carga de 1.0 Kgf por un tiempo de permanencia de 10 s. El promedio para cada material fue de 10 indentaciones.

Para realizar la medición es importante que las superficies estén perfectamente pulidas y planas siguiendo los pasos de preparación de la muestra explicados anteriormente en el análisis microestructural. La muestra colocada en el equipo durante el ensayo se observa en la figura 32.

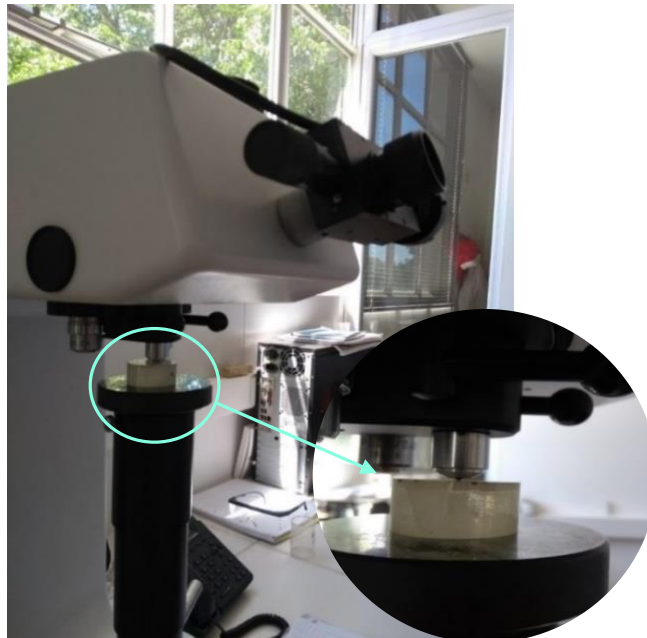


Figura 32. Muestra colocada en el equipo de dureza durante el ensayo.

6. Resultados y discusión

6.1. Medidas térmicas de muestras en verde

6.1.1. Optimización de la temperatura de sinterizado por dilatometría (TMA)

Las curvas obtenidas de TMA correspondientes a cada muestra y sus derivadas, se encuentran graficadas de forma combinada en la figura 33; puede observarse el comienzo de la contracción de las probetas a aproximadamente 950°C, que indica el comienzo de la sinterización. Teniendo en cuenta que los puntos de inflexión (donde la derivada 2^{da} es nula) representan diferentes procesos asociados a las transformaciones termoquímicas durante la sinterización del material, en la figura 33 se marcan estos puntos (1317, 1257 y 1118°C) para los materiales A15E, A30E y A45E respectivamente.

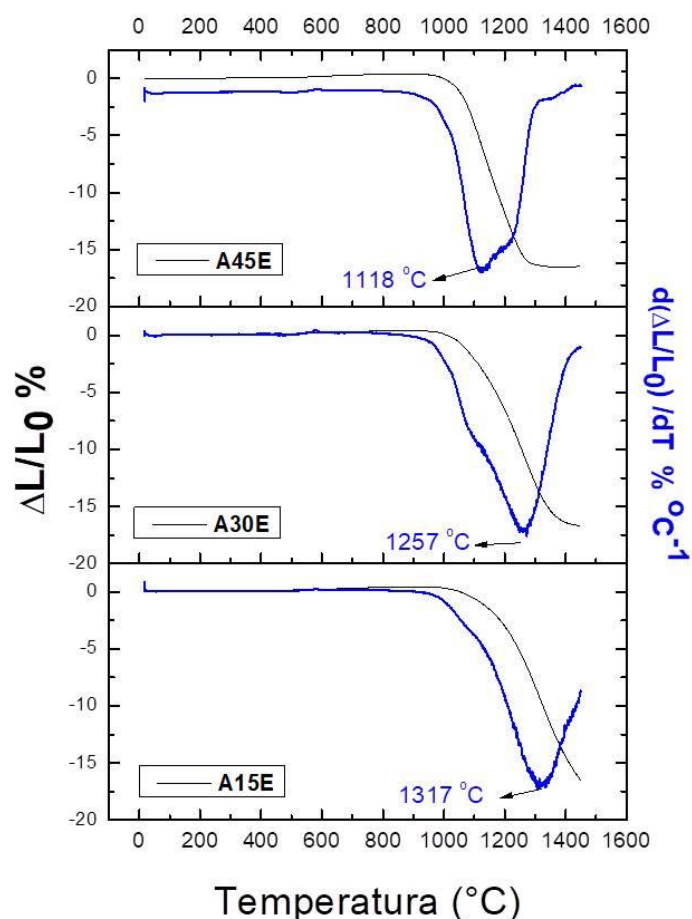


Figura 33. Gráfico combinado de las curvas de dilatación TMA y sus derivadas, correspondientes a las muestras A15E, A30E, A45E.

Evidenciando el rol de aditivo de sinterización del espodumeno, se observa que el rango de sinterización fue acortándose en función de la incorporación de espodumeno. Por último, el grado de contracción ($\Delta L/L_0$) observado fue aproximadamente 17% para los tres materiales independientemente de la proporción de espodumeno en la formulación; este valor es del orden del obtenido en materiales similares [6].

Debido a que el punto de inflexión de cada curva, el cual corresponde al máximo de la velocidad de sinterización, se haya por debajo de 1400°C, se seleccionó esta temperatura para realizar la sinterización de todas las muestras con un tiempo de permanencia de 1 hora.

6.1.2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)

Los termogramas de las mezclas (figura 34) presentan las pérdidas de masa asociadas a los componentes del espodumeno: en primer lugar, agua adsorbida y en el rango de 400-900°C se observan las pérdidas de masa correspondientes a la descomposición de los componentes arcillosos del espodumeno (E0). Estas acompañadas por procesos endotérmicos en los gráficos de ATD (figura 35).

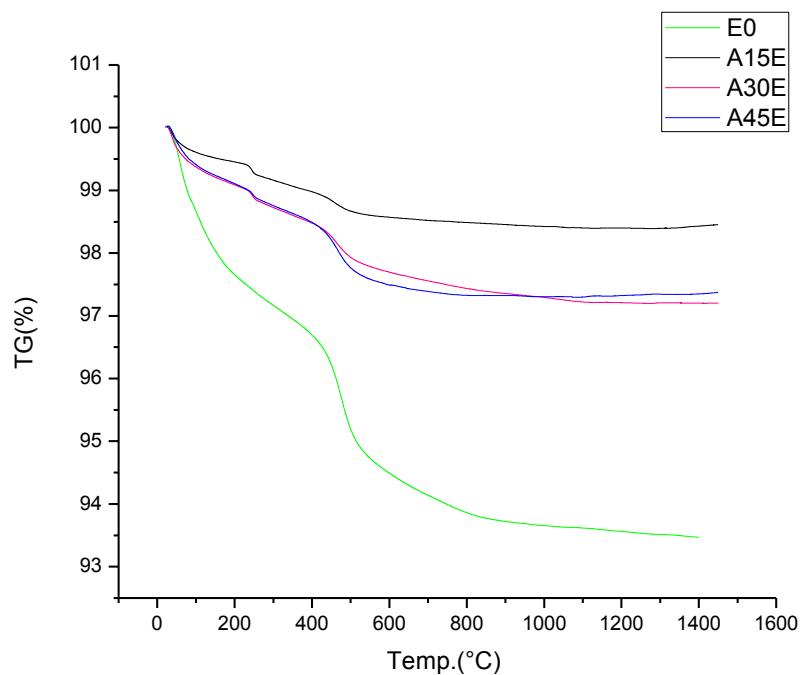


Figura 34. Curvas termogravimétricas del espodumeno (E0) y las mezclas alúmina-espodumeno.

En la curva de ATD del espodumeno se observa un pequeño pico endotérmico superpuesto sobre la banda de descomposición de las arcillas correspondiente a la transformación α - β del cuarzo, a 567°C. No se observa un pico asociado a la transformación endotérmica α - β del espodumeno.

El pico exotérmico en aproximadamente 950°C podría atribuirse a la formación de premullita a partir de los aluminosilicatos presentes en la muestra. Este pico no se observa en las mezclas A15E y A30E, debido a la baja proporción de sílice frente a alúmina en la mezcla y también a un efecto de dilución del espodumeno, ya que en la muestra A45E sí se observa nítidamente.

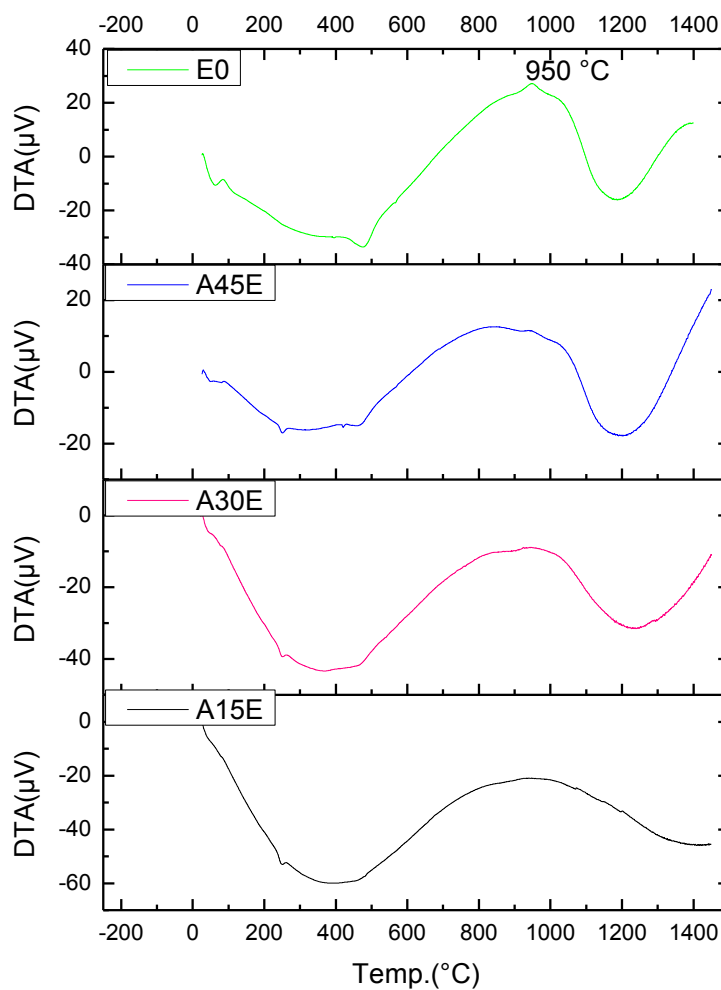


Figura 35. Curvas ATD del espodumeno (E0) y las mezclas alúmina-espodumeno.

6.2. Análisis mineralógico (DRX)

6.2.1. Difracción de rayos X (DRX) y método de Rietveld

Por el análisis de DRX se identificaron las fases cristalinas de las muestras obtenidas y por el método de Rietveld se determinó la cuantificación de todas las fases presentes.

Los patrones de difracción de las materias primas y de las muestras sinterizadas se observan en la figura 36. Como puede observarse en los difractogramas de las materias primas, el espodumeno industrial (E0) contiene, además de la fase espodumeno, albita, cuarzo, muscovita, caolinita y cookeita. Para la alúmina calcinada solo se detectan picos correspondientes a la fase alúmina.

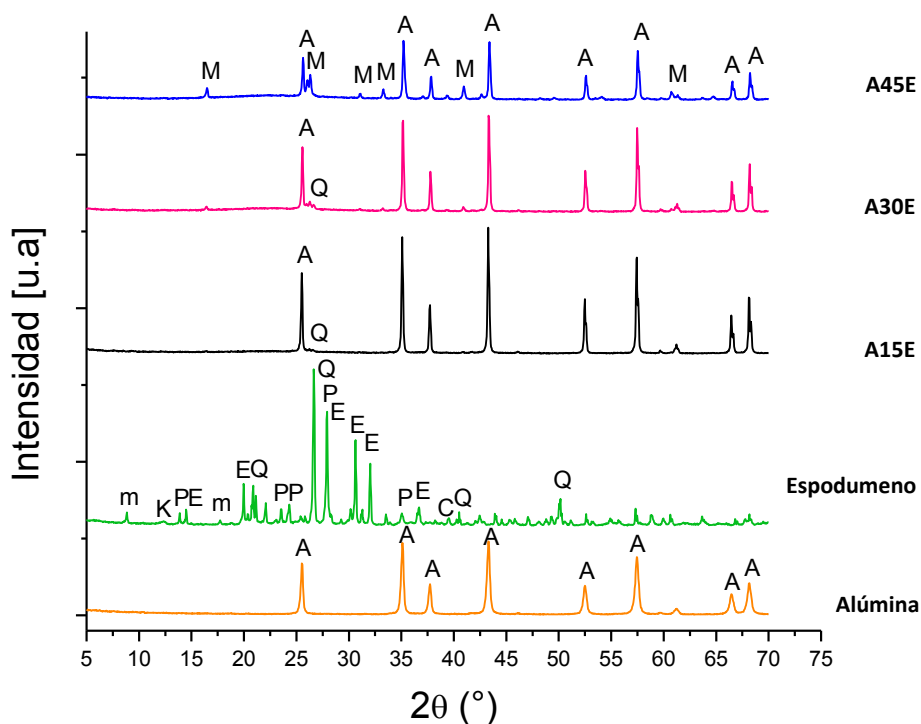


Figura 36: Difractogramas de las materias primas y los productos obtenidos. Referencias: A:alúmina; M:mullita; Q:cuarzo; E:espodumeno; m:muscovita; K:caolinita; P:albita.

Para una mejor visualización de la banda correspondiente a la fase vítrea (centrada en $2\theta=22.5^\circ$) se graficaron en escala logarítmica los difractogramas de las mezclas sinterizadas (figura 37).

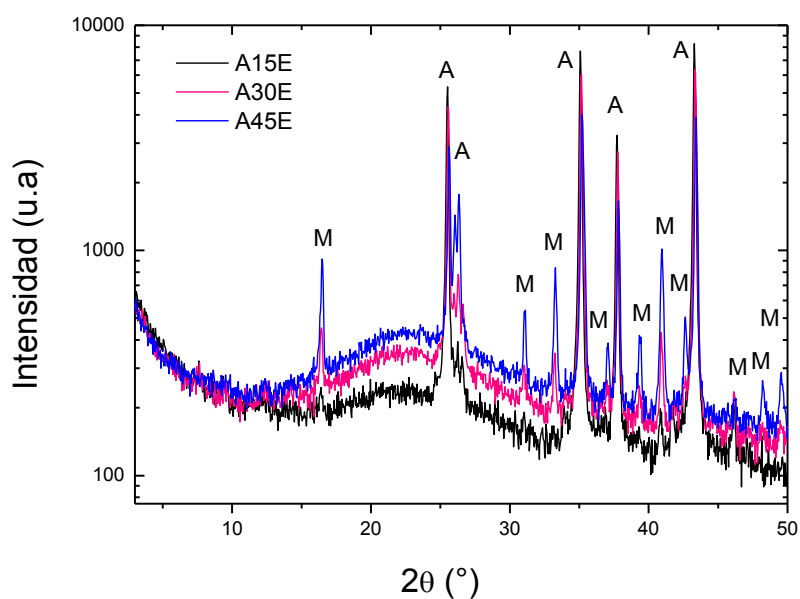


Figura 37. Difractogramas en escala logarítmica de los productos obtenidos.

En la tabla 4 se observa la composición mineralógica de las materias primas y de los productos obtenidos determinadas por el método de Rietveld aplicando la aproximación de Le Bail para la cuantificación de la fase vítrea. Los valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar calculadas por el Fullprof.

Tabla 4: Cuantificación de fases por DRX–Rietveld de las materias primas y los productos obtenidos.

		Muestra					
		Tarjeta PDF	A16SG	E0	A15E	A30E	A45E
Fase (% p/p)	Alúmina	01-075-0782	100		93.5(0.6)	74.2(0.5)	50.5(0.6)
	Espodumeno	01-075-1091		37.3(0.9)			
	Cuarzo	01-078-2315		22.2(0.5)	0.5(0.1)	1.0(0.1)	
	Albita	01-089-6423		28.3(0.7)			
	Muscovita	01-074-2428		10.3(0.5)			
	Caolinita	01-074-1784		1.9(0.4)			
	Cookeita	00-045-1376		Trazas			
	Mullita	00-015-0776			1.3(0.1)	7.3(0.3)	24.3(0.6)
	Fase vítrea	[73]			4.7(0.1) *	17.5(0.2)	25.3(0.3)

* Esta determinación tiene una alta incertidumbre para valores inferiores al 10 % de la fase vítrea.

En la figura 38 se observan los datos de la tabla 4 para las mezclas sinterizadas, representados en gráficos de torta para una mejor visualización de los mismos.

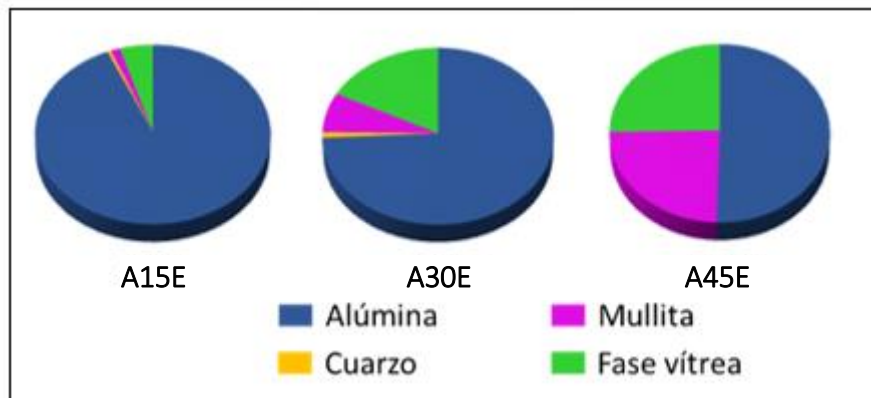


Figura 38. Evolución de las fases en los productos obtenidos.

En las muestras A15E y A30E persiste la alúmina y también el cuarzo, aunque en muy pequeña cantidad (0.5 y 1.1% respectivamente); no se detectan picos correspondientes a espodumeno ni a las otras fases presentes en el mineral de espodumeno, ni que contengan litio. En la muestra A45E no se observa presencia de cuarzo. En las tres muestras en estudio las fases principales son alúmina y mullita, y según la cuantificación, el contenido de mullita aumenta conforme aumenta el contenido de espodumeno en las mezclas iniciales, mientras que la alúmina disminuye. Esto se debe al aporte de sílice de los componentes del espodumeno industrial, que reacciona a altas temperaturas con alúmina en exceso para formar mullita (según I.M. Low et al. [32]).

La formación de fase vítrea, en todas las muestras, la cual pudo cuantificarse mediante la aproximación de Le Bail, es característica en los sistemas de alúmina-mullita [33] además, la presencia de un aditivo de sinterización, como lo es el espodumeno, que contiene litio, y en este caso, un cierto aporte de sodio de minerales secundarios (feldespato y arcillas), favorece en conjunto, a la formación de vidrio [2] [77]. El agregado de espodumeno industrial presente en las mezclas iniciales, mejora la sinterización y tanto mayor es la cantidad agregada, mayor es la cantidad de vidrio formada.

Como puede observarse, los materiales obtenidos son cerámicos de alúmina (A15E y A30E) y compositos de alúmina-mullita (A45E) sinterizados por fase vítrea [6] [63].

6.3. Medidas térmicas de las muestras sinterizadas

6.3.1. Determinación del coeficiente de dilatación térmica por dilatometría óptica diferencial

Los materiales obtenidos muestran un comportamiento de expansión térmica complejo, esto es de esperar teniendo en cuenta la microestructura de multifase. Sin duda, son importantes para la aplicación de ingeniería específica [1][6]. Ciertas aplicaciones utilizan temperaturas menores a 200°C; otras, menores a 400°C; y algunas implican condiciones térmicas más altas (hasta 1000°C). Para aplicaciones termo-mecánicas severas, se requiere un comportamiento de expansión más bajo [6] [78] [79]. Las curvas dilatométricas para las tres muestras en el rango de 25-1000°C se presentan en la figura 39. Los valores estimados de los coeficientes de expansión térmica se muestran en la tabla 5, estos se calcularon a partir de la pendiente de la curva lineal ajustada teniendo en cuenta todos los datos experimentales en los rangos de temperatura especificados. El ajuste fue bueno en todas las curvas analizadas (R^2 mayor a 0.98 en todos los casos). Además, se calculó un coeficiente de expansión térmica teórico (α_{teo}) en el rango de 25-1000°C, asumiendo la ley del composito [80].

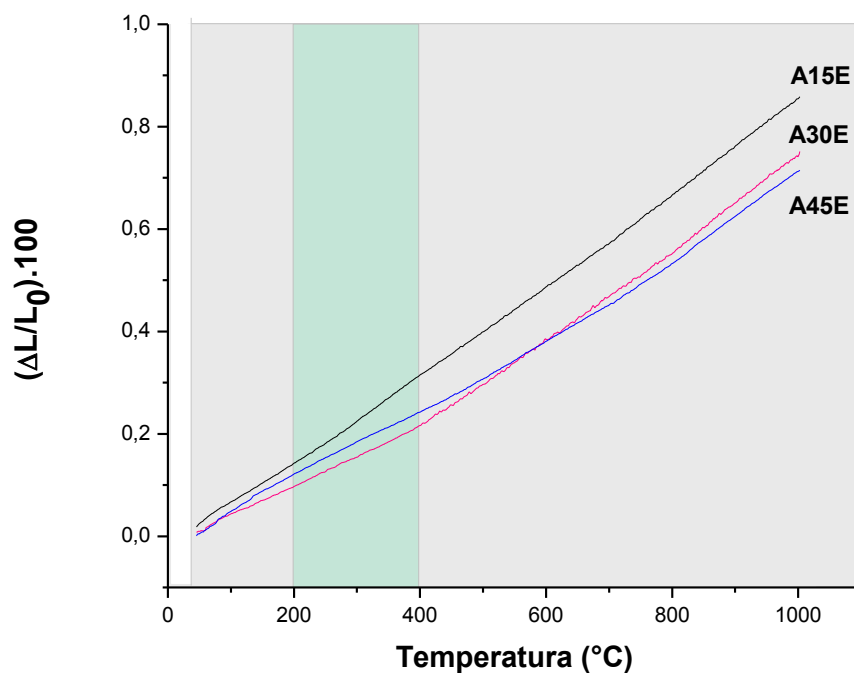


Figura 39. Dilatometrías de las muestras sinterizadas.

El coeficiente de expansión teórico fue estimado a partir de las fracciones volumétricas (V_i) y los coeficientes de expansión térmica individuales (α_i) de la siguiente manera:

$$\alpha_{teo} = \sum_i V_i \cdot \alpha_i$$

Ec. 14

Tabla 5: Coeficientes de expansión térmica de los materiales sinterizados.

Rango de temperatura (°C)	Coeficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)		
	A15E	A30E	A45E
α_{teo} (25-1000°C)	7.09	5.82	4.64
50-200	7.66	5.73	7.82
200-400	8.74	5.83	6.05
400-1000	9.04	8.83	7.89

Se empleó la fracción volumétrica (V_i) evaluada por el refinamiento de Rietveld y los valores de coeficientes de expansión térmica individuales (α_i) se buscaron en literatura: alúmina ($8.0 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$); mullita ($4.5 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$); vidrio ($6.94 \times 10^{-7} \text{ °C}^{-1}$ para A15E), ($6.18 \times 10^{-7} \text{ °C}^{-1}$ para A30E) y ($5.5 \times 10^{-7} \text{ °C}^{-1}$ para A45E) [46,50].

Los coeficientes de expansión teóricos calculados siguen la secuencia A45E < A30E < A15E; sin embargo, a temperaturas en el rango de 200-400°C se observó la secuencia A30E < A45E < A15E. Cabe aclarar que se incluyó la porosidad abierta como otra fase presente en las muestras (figura 40).

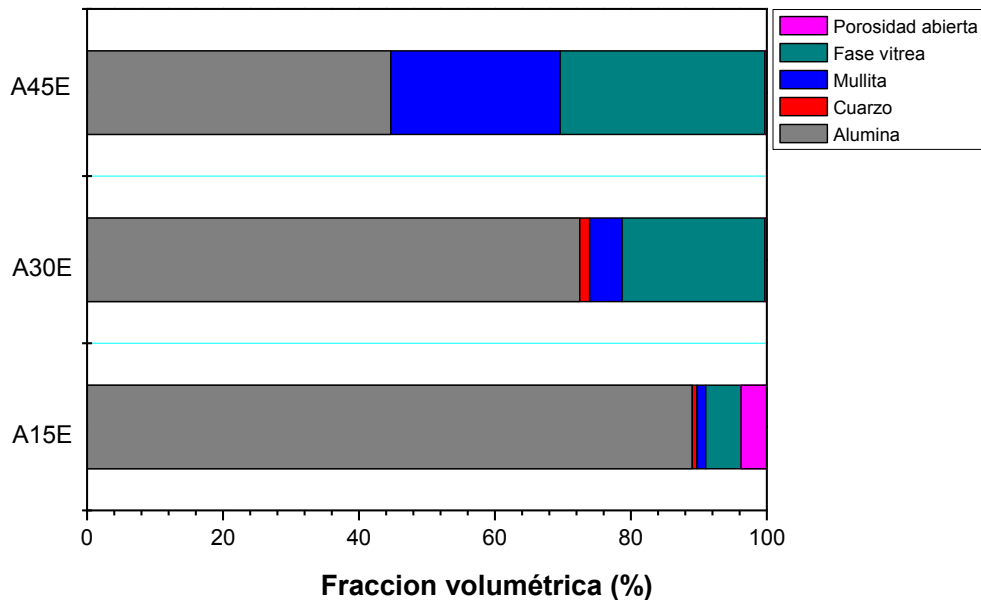


Figura 40. Fracción volumétrica de las fases presentes en las muestras sinterizadas.

El material con mayor contenido de alúmina (A15E) presenta el mayor coeficiente de expansión y es similar a la cerámica policristalina de alúmina, lo que es de esperar si se toma en cuenta la proporción de esta fase [6]. Por otro lado, para los materiales A30E y A45E, los coeficientes de expansión térmica son más bajos. De hecho, por debajo de 400°C, el coeficiente del material A30E es $\sim 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, específicamente $5.83 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (200-400°C) y $5.73 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (50-200°C). Esto podría ser ventajoso en algunas aplicaciones termo-mecánicas severas. Notablemente, para este material (hasta 400°C), el valor experimental resultó ser similar a la predicción teórica. La muestra A45E presenta más del 20% en peso de fase vítrea, esto podría influir en el comportamiento de expansión, especialmente si se supera la temperatura de transformación, por ello presenta menor coeficiente a altas temperaturas. En el mismo material, a temperatura menor a 400°C, es la cantidad de litio en el vidrio de aluminosilicato la que afecta el comportamiento de la expansión térmica y, como lo demuestra Shelby et al. [81], si la proporción de óxido de litio en el vidrio es alta, el coeficiente de expansión térmica es mayor y en este caso, comparable al del óxido de alúmina. Finalmente, la alta cantidad de mullita también reduce los valores de expansión térmica [82]. Todo esto explica la desviación de los resultados obtenidos respecto a la ley del composito.

Para el cálculo del coeficiente del vidrio conteniendo litio se utilizó la siguiente ecuación propuesta por Shelby et al.:

$$\alpha_{\text{vidrio}} = 3.6 \times 10^{-7} A + 5.5 \times 10^{-7} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde:

α_{vidrio} = coeficiente de dilatación teórico del vidrio

A = contenido de litio en % mol de Li_2O en el vidrio

Debido a que no se halló ninguna fase cristalina que contenga litio, se asumió que todo el óxido de litio incorporado a través del espodumeno en la formulación inicial, está contenido en la fase vítrea.

6.4. Propiedades texturales

6.4.1. Determinación de la porosidad abierta y la densidad aparente mediante el método de Arquímedes

Los valores de porosidad abierta y densidad aparente obtenidos se presentan en la tabla 6. Los materiales se consideran densos [83] y los valores indican una porosidad abierta muy baja en las muestras A30E y A45E. También se observa una disminución de la densidad aparente ante el incremento de espodumeno en las formulaciones iniciales,

resultados que concuerdan con el estudio de Latella et al. [63]. La disminución de la densidad se debe a la contribución de las densidades de la mullita y la fase vítrea generada (3.17 g/cm^3 ; 2.49 g/cm^3 , respectivamente) en comparación a la densidad de la alúmina ($3,95 \text{ g/cm}^3$). En cuanto a la porosidad abierta, se observa una gran disminución en las muestras A30E y A45E, en comparación al valor relativamente más alto de la muestra A15E, esto podría deberse a la diferencia en la cantidad de fase vítrea formada. Al haber un mayor contenido de fase vítrea, la porosidad disminuye [84]. El valor de densidad aparente de la A15E (3.9 g/cm^3) es del mismo orden del postulado por Latella (3.4 g/cm^3).

Tabla 6: Propiedades texturales de las muestras sinterizadas.

Propiedad textural	A15E	A30E	A45E
Porosidad abierta %	4.0 (1.5)	0.3 (0.2)	0.3 (0.2)
Densidad aparente (g/cm^3)	3.90 (0.04)	3.22 (0.03)	2.96 (0.01)

6.5. Análisis microestructural

6.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A través de las imágenes SEM se pudo determinar las características texturales de las probetas obtenidas, sinterizadas a 1400°C y fracturadas de manera de obtener imágenes del interior de las probetas (figura 41). Por otra parte, se tomaron imágenes de las muestras pulidas (figura 42).

En la figura 41 y la figura 42 pueden observarse las imágenes de las muestras con distintos aumentos. En ellas se observa que la estructura de las muestras en general, presenta ciertos poros (porosidad cerrada), de tamaños entre 2 y $5 \mu\text{m}$ aproximadamente. Los mismos son más grandes, aunque menos numerosos y no tan homogéneamente distribuidos, en las muestras con mayor contenido de espodumeno (A30E y A45E). Esto puede deberse a la mayor cantidad de vidrio en dichas muestras. Los poros cerrados no se miden por Arquímedes, esto explicaría las diferencias entre los resultados experimentales.

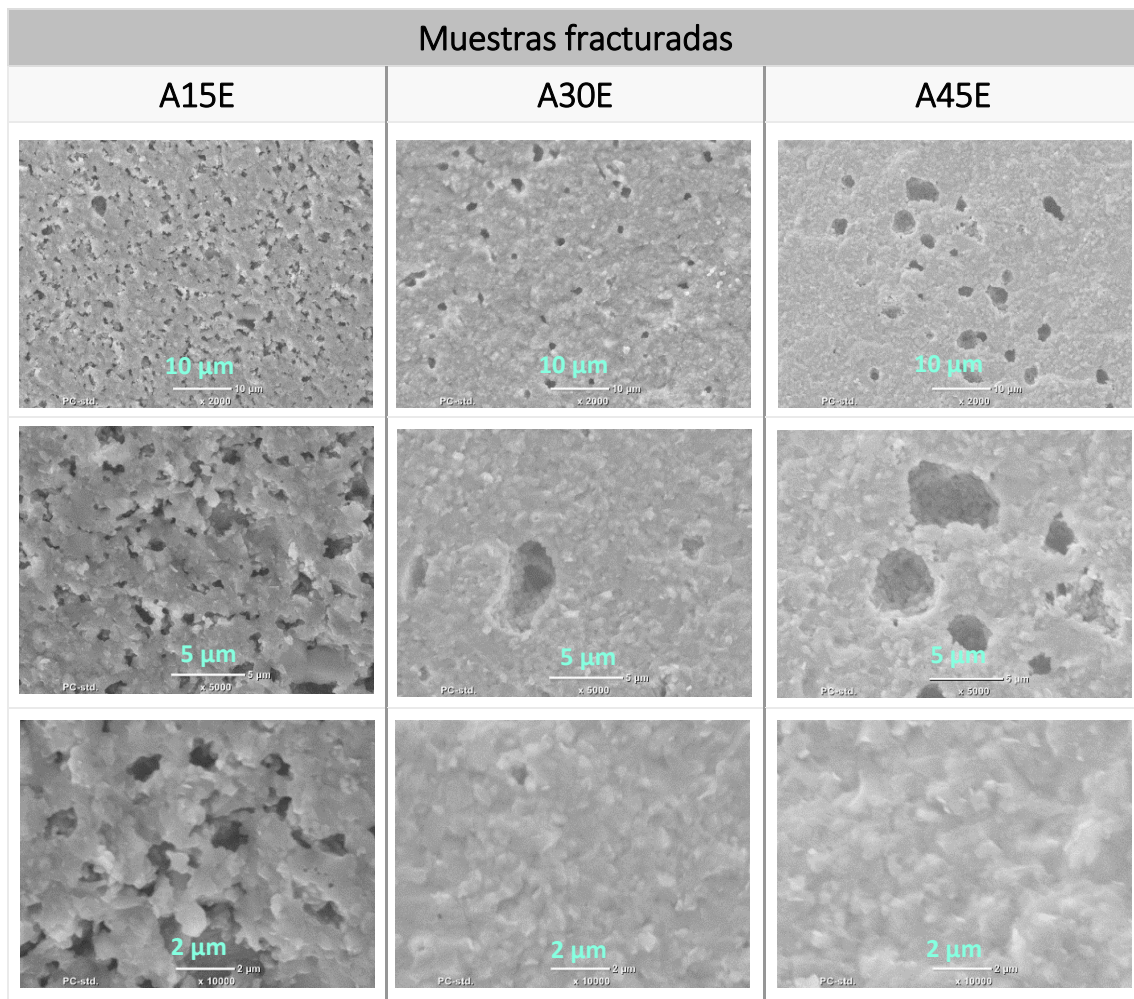


Figura 41. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras sinterizadas y fracturadas.

La microestructura consiste en granos de alúmina y mullita de forma angular que miden entre $1\ \mu\text{m}$ y menos de $1\ \mu\text{m}$; dichos granos se encuentran rodeados de fase vítrea.

Las indentaciones de Vickers en la superficie pulida de los materiales se muestran en la figura 43, revelando una microestructura homogénea; las indentaciones son adecuadas y no se observan grietas de Palmqvist. Además, la relación entre el tamaño de indentación y la forma de la microestructura es adecuada para aplicar el ensayo de dureza. Los valores de dureza se enumeran en la Tabla 7.

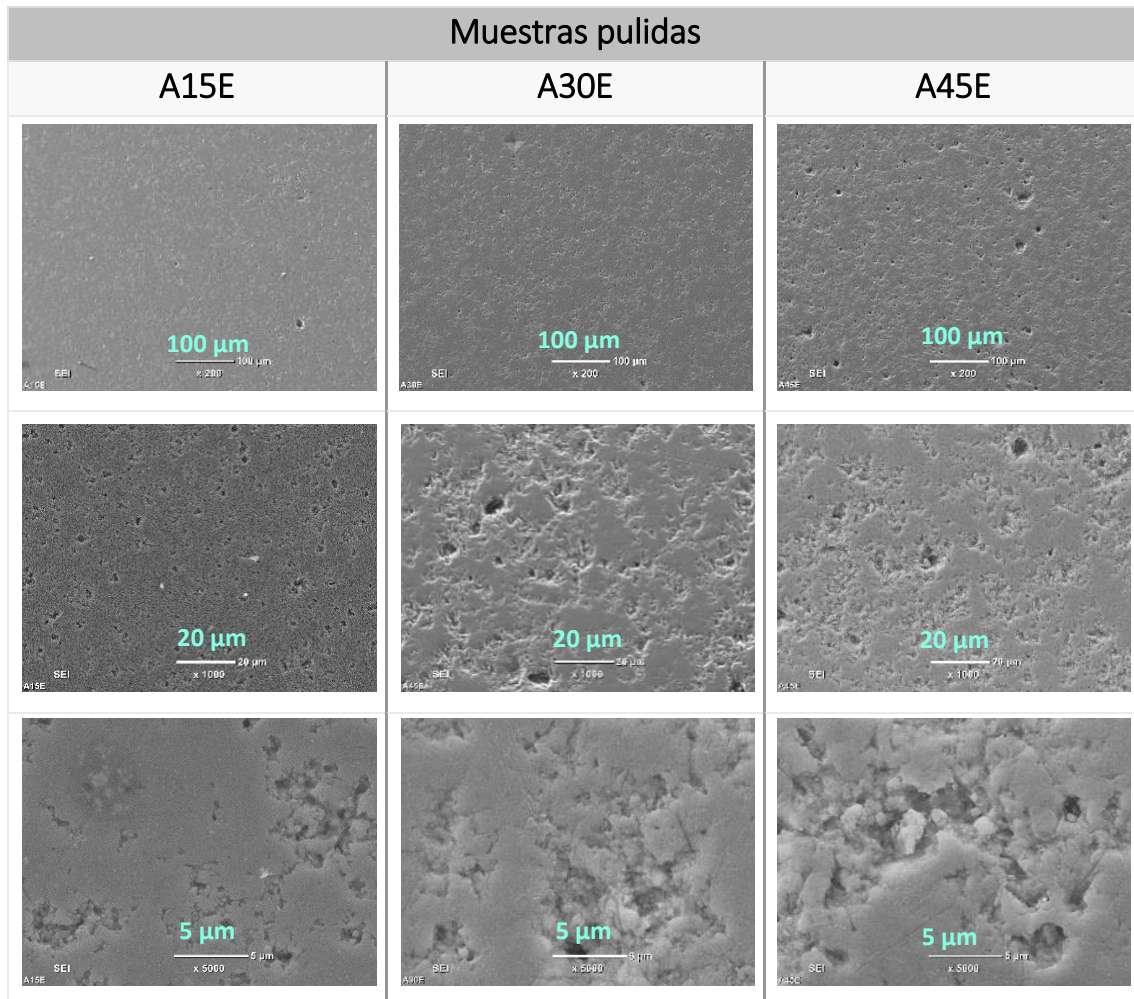


Figura 42. Imágenes SEM de las muestras sinterizadas y pulidas.

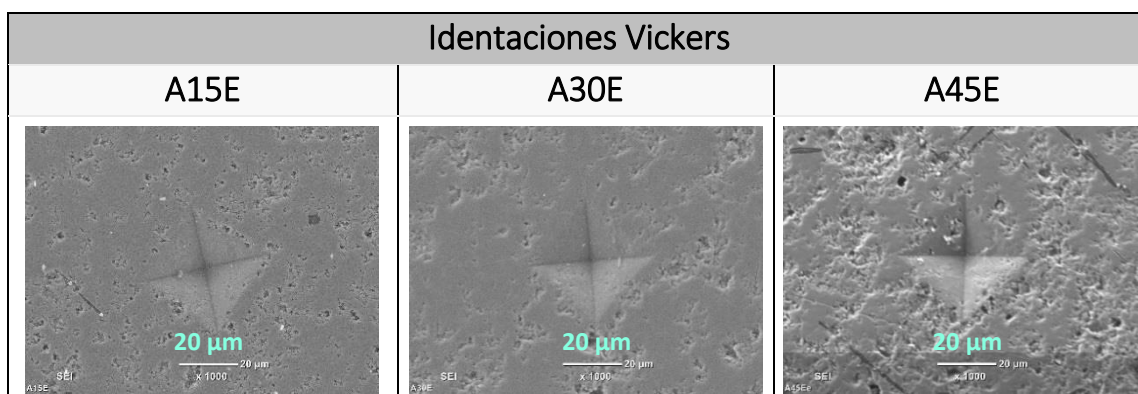


Figura 43. Imágenes SEM de identaciones sobre las muestras pulidas.

6.5.2. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Mediante este ensayo se propuso, en un principio, determinar la ubicación o distribución de las fases en la microestructura, pero esto no fue posible debido a que no se logró obtener datos precisos. En la imagen de la figura 44 se observan las señales correspondientes al aluminio y al silicio elementales a lo largo de la línea recta. Estas señales no permiten diferenciar zonalmente la presencia de las fases identificadas. Esto puede deberse principalmente a la preparación de las muestras, al tamaño de grano o a la sensibilidad del equipo utilizado.

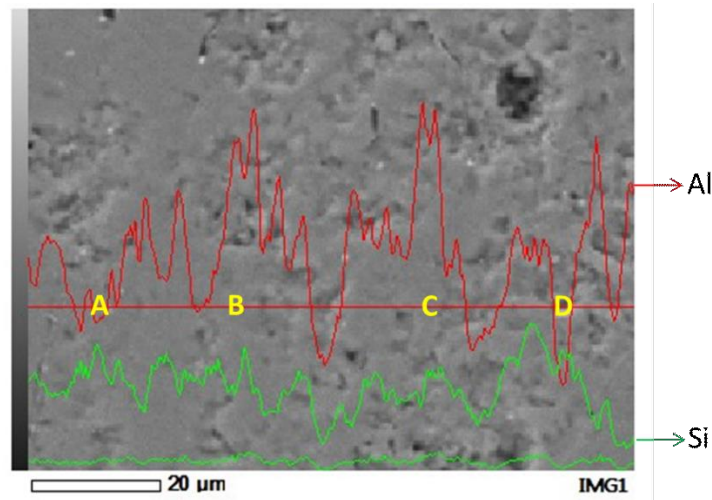


Figura 44. Análisis secuencial de los elementos aluminio (Al) y silicio (Si) para la muestra A45E.

6.6. Ensayos mecánicos

El comportamiento mecánico de los materiales sinterizados se estudió mediante el método de excitación por impulso, el ensayo de flexión en tres puntos y el ensayo de dureza Vickers, determinándose cuatro parámetros mecánicos: σ_f , E_{est} , E y H_v . Los resultados se observan en la tabla 7.

Tabla 7. Propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas.

Propiedad mecánica	A15E	A30E	A45E
Módulo de elasticidad dinámico, E (GPa)	9.6 (0.4)	8.5 (0.8)	7.4 (0.7)
Módulo de resistencia a la flexión, σ_f (MPa)	109 (20)	195 (40)	153 (20)
Módulo de elasticidad estático, E_{est} (GPa)	17.1 (4.7)	22 (4.4)	21.5 (2.8)
Dureza Vickers, H_v	826 (45)	931 (48)	833 (45)

Los resultados obtenidos alientan las aplicaciones estructurales de estos materiales [6] [85] [86]. La dispersión observada está dentro de los valores típicos para materiales estructurales [87].

Los parámetros mecánicos están fuertemente relacionados con la microestructura de los materiales [1] [87] y, al mismo tiempo, se correlacionan con las proporciones de las fases [88] [85] [89]. La alúmina sinterizada puede alcanzar una resistencia a la flexión de 400-500 MPa [6][2] solo si se desarrolla una microestructura completamente densificada con crecimiento restringido de grano. Esto se ve disminuido por la fase de sinterización vítrea y otros defectos como la porosidad.

Aunque la alta resistencia mecánica, específica de los materiales de alúmina, es uno de sus méritos, en algunas aplicaciones los rendimientos mecánicos más bajos son adecuados.

En el comportamiento para la resistencia a la flexión y la dureza, se observó que la muestra A30E presenta los valores más altos, siguiendo la muestra A45E y, finalmente, los valores de la muestra A15E que presenta los valores más bajos. Esto podría explicarse por la presencia de poros en la muestra A15E. Además, el aumento de contenido de vidrio (tabla 4) de la muestra A45E explica la disminución en el comportamiento mecánico para esta composición, ya que el vidrio presenta menor resistencia en comparación a la alúmina y a la mullita [2].

El módulo de elasticidad dinámico disminuye gradualmente con el aumento de contenido inicial de espodumeno. Esto es de esperar, ya que también aumenta el contenido de fase vítrea y el módulo de elasticidad dinámico del vidrio (≈ 70 GPa) es considerablemente más bajo que el de las fases cristalinas obtenidas: 400 y 220 GPa para alúmina y mullita respectivamente [31] [90] [91].

7. Conclusiones

Se obtuvieron y caracterizaron con éxito materiales de alúmina-mullita a partir de polvos comerciales finos de espodumeno y de alúmina calcinada a una temperatura de 1400°C. Se exploraron composiciones entre 15 y 45 % en peso del primero, siendo esta la principal variable de procesamiento estudiada.

Se confirmó que el espodumeno es un aditivo adecuado para obtener materiales cerámicos aluminosos densos.

Se identificaron y cuantificaron las fases obtenidas, tanto las cristalinas como no cristalinas.

Durante el tratamiento térmico tanto el espodumeno como los minerales secundarios (feldespato, cuarzo y arcillas) de la materia prima industrial sufrieron transformaciones térmicas que dieron lugar a la formación de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y fase vítrea.

Se observó un mecanismo de sinterización en fase líquida, que mejoró la densificación del material.

La microestructura desarrollada consistió en una matriz de granos de alúmina, acompañada por granos de mullita redondeados, embebidos en una fase vítrea perteneciente al sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$. No se observaron fases cristalinas de litio.

Se observó un coeficiente de expansión térmica relativamente bajo ($5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) entre 50 y 400°C en uno de los materiales desarrollados (A30E) mejorando el rendimiento del material. Esto, junto con el comportamiento mecánico detectado, alienta aplicaciones estructurales con altas solicitaciones termo-mecánicas.

Aunque las propiedades mecánicas fueron inferiores a las de la alúmina sinterizada, en función de los valores alcanzados, se puede suponer un comportamiento adecuado en aplicaciones estructurales, especialmente teniendo en cuenta que el mejor comportamiento mecánico se asoció con la expansión térmica inferior.

Las propiedades texturales, mecánicas y térmicas se correlacionan con la formulación inicial, las fases cristalinas y el contenido de fase vítrea. La adición de espodumeno resultó en un decrecimiento del coeficiente de expansión térmica.

La información recopilada podría utilizarse para obtener una amplia gama de materiales con propiedades termo-mecánicas específicas mediante la modulación de la proporción de espodumeno-alúmina solamente.

8. Referencias bibliográficas

- [1] W. E. Lee and R. E. Moore, 'Evolution of in situ refractories in the 20th century', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 6, pp. 1385–1410, 1998.
- [2] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*, Second edition. New York: Springer, 2013.
- [3] G. Lewis, 'Applications for Traditional Ceramics, Refractories', *Engineered Materials Handbook*, vol. 4, pp. 895–918, 1991.
- [4] S. Kalpakjian and S. R. Schmid, *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson Educación, 2002.
- [5] Z. Hashin, 'Analysis of Composite Materials—A Survey', *J. Appl. Mech*, vol. 50, no. 3, pp. 481–505, Sep. 1983.
- [6] C. Baudín, 'Processing of alumina and corresponding composites', 2014.
- [7] N. E. Quaranta, R. E. Caligaris, M. G. Caligaris, E. R. Benavidez, and H. Lopez, 'OVERVIEW OF ARGENTINA'S CERAMIC INDUSTRIES', *Interceram.*, vol. 50, no. 4, p. 244, 2001.
- [8] J. Briggs, 'ENGINEERING CERAMICS IN EUROPE AND THE USA- AN OVERVIEW OF THE MARKETS', in *Ceramic Forum International*, 2011, vol. 88.
- [9] E. Dörre and H. Hübner, *Alumina: processing, properties, and applications*, vol. 3. Not Avail, 1984.
- [10] L. D. Hart, 'Alumina chemicals: science and technology handbook', 1989.
- [11] W. D. Kingery, 'Introduction to ceramics', 1976.
- [12] I. J. McColm, *Ceramic hardness*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [13] F. L. Riley, *Structural ceramics: fundamentals and case studies*. Cambridge University Press, 2009.
- [14] S. V. Raj, M. Rajkumar, N. M. Sundaram, and A. Kandaswamy, 'Synthesis and characterization of hydroxyapatite/alumina ceramic nanocomposites for biomedical applications', *Bulletin of Materials Science*, vol. 41, no. 4, p. 93, 2018.
- [15] A. J. Ruys, *Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications*. Woodhead Publishing, 2018.
- [16] R. I. Tellería, 'Hormigones refractarios', *Técnica industrial*, vol. 263, 2006.
- [17] J. P. Montraveta and F. S. Pirez, 'Los cementos aluminosos y sus aplicaciones refractarias', p. 6.
- [18] R. F. Davis and J. A. Pask, '3 - Mullite', in *Refractory Materials*, vol. 5, A. M. Alper, Ed. Elsevier, 1971, pp. 37–76.
- [19] H. Schneider and S. Komarneni, *Mullite*. John Wiley & Sons, 2006.
- [20] S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa, and S. Ohta, 'Sintering and mechanical properties of stoichiometric mullite', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, no. 1, p. C-6-C-7, 1985.
- [21] K. S. Mazdiyasi and L. M. Brown, 'Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate (mullite)', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, no. 11, pp. 548–552, 1972.
- [22] I. A. Aksay, D. M. Dabbs, and M. Sarikaya, 'Mullite for structural, electronic, and optical applications', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 10, pp. 2343–2358, 1991.
- [23] J. Anggono, 'Mullite ceramics: its properties structure and synthesis', *Jurnal Teknik Mesin*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2005.
- [24] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeriot, and F. Valdivieso, 'Algerian kaolinite used for mullite formation', *Applied Clay Science*, vol. 38, no. 3, pp. 304–310, Feb. 2008.
- [25] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, and M. Balasubramanian, 'Mullite from clay–reactive alumina for insulating substrate application', *Applied Clay Science*, vol. 25, no. 1, pp. 29–35, Apr. 2004.
- [26] A. Galani, T. Zambetakis, and C. J. Stournaras, 'SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF MULLITE VIA SOL-GEL TECHNIQUE', in *Eurogel '91*, S. Vilminot, R. Nass, and H. Schmidt, Eds. Oxford: Elsevier, 1992, pp. 383–390.
- [27] M. G. M. U. Ismail, Z. Nakai, K. Minegishi, and S. Sōmiya, 'Synthesis of mullite powder and its characteristics', *International Journal of High Technology Ceramics*, vol. 2, no. 2, pp. 123–134, Jan. 1986.

- [28] I. M. Low and R. Mcpherson, 'The origins of mullite formation', *J Mater Sci*, vol. 24, no. 3, pp. 926–936, Mar. 1989.
- [29] S. Otani and A. Kojima, 'Thermal Transformation of SiO₂-Al₂O₃ Gels Prepared from Methylsiloxaluminum Compounds', *Kogyo Kagaku Zasshi*, vol. 67, no. 10, pp. 1509–12, 1964.
- [30] M. F. Serra, M. S. Conconi, M. R. Gauna, G. Suárez, E. F. Aglietti, and N. M. Rendtorff, 'Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure', *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 4, no. 1, pp. 61–67, Mar. 2016.
- [31] H. Schneider, J. Schreuer, and B. Hildmann, 'Structure and properties of mullite—A review', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 2, pp. 329–344, 2008.
- [32] I. M. Low, E. Mathews, T. Garrod, D. Zhou, D. N. Phillips, and X. M. Pillai, 'Synthesis and properties of spodumene-modified mullite ceramics', *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 55, no. 1, pp. 27–30, 1996.
- [33] P. G. De la Iglesia, O. García-Moreno, J. L. Menéndez, A. H. De Aza, I. Álvarez-Clemares, and R. Torrecillas, 'Microstructural development and mechanical performance of mullite-alumina and hibonite-alumina ceramics with controlled addition of a glass phase', *Ceramics International*, vol. 44, no. 2, pp. 2292–2299, Feb. 2018.
- [34] Y. Hirata, S. Itoh, T. Shimonosono, and S. Sameshima, 'Theoretical and experimental analyses of Young's modulus and thermal expansion coefficient of the alumina-mullite system', *Ceramics International*, vol. 42, no. 15, pp. 17067–17073, Nov. 2016.
- [35] E. Medvedovski, 'Alumina–mullite ceramics for structural applications', *Ceramics International*, vol. 32, no. 4, pp. 369–375, Jan. 2006.
- [36] E. Medvedovski, 'Wear-resistant engineering ceramics', *Wear*, vol. 249, no. 9, pp. 821–828, Sep. 2001.
- [37] N. M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E. F. Aglietti, and Y. Sakka, 'Dense zircon (ZrSiO₄) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering', *Ceramics International*, vol. 38, no. 3, pp. 1793–1799, Apr. 2012.
- [38] S.-K. Zhao, Y. Huang, C.-A. Wang, X.-X. Huang, and J.-K. Guo, 'Sinterability of ZrSiO₄/α-Al₂O₃ mixed powders', *Ceramics International*, vol. 29, no. 1, pp. 49–53, Jan. 2003.
- [39] C. Sadik, I.-E. E. Amrani, and A. Albizane, 'Processing and characterization of alumina–mullite ceramics', *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 2, no. 4, pp. 310–316, Dec. 2014.
- [40] M. N. Rahaman, *Sintering of ceramics*. CRC press, 2007.
- [41] D. R. Uhlmann, H. K. Bowen, and W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons Inc, New York, 1976.
- [42] M. Rodríguez, G. Rosales, and M. Ruíz, 'Ensayos preliminares de lixiviación de β-espodumeno en un autoclave de laboratorio', *X Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Salta, Argentina*, 2010.
- [43] H. G. Schurecht, J. K. Shapiro, and Z. Zabawsky, 'Influence of Fluxes of Spodumene and Feldspar Mixtures on Properties of Chinaware Bodies', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 25, no. 11, pp. 321–327, 1942.
- [44] R. P. Hevia, C. Gil, and J. B. Carda, 'MINERAL TREATMENT OF SPODUMENE IN THE CERAMIC INDUSTRY. CHARACTERISATION AND TECHNOLOGICAL USE', 2006.
- [45] M. F. Serra, M. Picco, E. Moyas, G. Suárez, E. F. Aglietti, and N. M. Rendtorff, 'Talc, spodumene and calcium carbonate effect as secondary fluxes in triaxial ceramic properties', *Procedia Materials Science*, vol. 1, pp. 397–402, 2012.
- [46] C. A. Cowan, G. A. Bole, and R. STONE, 'Spodumene as a flux component in sanitary chinaware bodies', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 33, no. 6, pp. 193–197, 1950.
- [47] M. Awaad, H. Mörtel, and S. M. Naga, 'Densification, mechanical and microstructure properties of β-spodumene—alumina composites', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 16, no. 6, pp. 377–381, 2005.
- [48] A. P. Bayuseno, B. A. Latella, and B. H. O'Connor, 'Resistance of Alumina-Spodumene Ceramics to Thermal Shock', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 4, pp. 819–824, 1999.
- [49] C. Merivale, 'Lithium in Ceramics', in *Whitewares and Materials: A Collection of Papers Presented at the 104th Annual Meeting and the Fall Meeting*, 2009, vol. 266, p. 211.

- [50] B. Fornillo, 'La energía del litio en Argentina y Bolivia: comunidad, extractivismo y posdesarrollo', *Colombia Internacional*, Jan. 2018.
- [51] M. Bruckmann, 'El litio y la geopolítica de la integración sudamericana', *Nacif F., Lacabana M., ABC del litio sudamericano. Soberanía, ambiente, tecnología e industria. Quilmes, Ediciones del CCC Centro Cultural de la Cooperación Floreal Gorini*, pp. 17–45, 2015.
- [52] B. Fornillo, *Geopolítica del litio*. CLACSO, 2015.
- [53] F. N.-M. Lacabana and M. Nacif, 'ABC DEL LITIO SUDAMERICANO', *Buenos Aires: Ediciones CCC, Centro Cultural de la Cooperación Floreal Gorini*, 2015.
- [54] A. Méndez, 'Informes de cadena de valor-https://www.economia.gob.ar/peconomica/docs/SSPMicro_Cadenas_de_valor_Litio.pdf'. Apr. 2018.
- [55] 'USGS Minerals Information: Lithium'. [Online]. Available: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/>. [Accessed: 15-Mar-2019].
- [56] V. A. Martínez and M. A. Galliski, 'Geología, mineralogía y geoquímica de la pegmatita Las Cuevas, San Luis', *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, vol. 68, no. 4, pp. 526–541, 2011.
- [57] G. D. Rosales, M. del Carmen Ruiz, and M. H. Rodriguez, 'Alkaline metal fluoride synthesis as a subproduct of β -spodumene leaching', *Hydrometallurgy*, vol. 139, pp. 73–78, 2013.
- [58] G. D. Rosales, M. del Carmen Ruiz, and M. H. Rodriguez, 'Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF', *Hydrometallurgy*, vol. 147, pp. 1–6, 2014.
- [59] N. Rendtorff and A. N. Scian, 'LITIO EN CERÁMICOS, ESMALTES, CEMENTOS Y MATERIALES SIMILARES', 2017, pp. 154–167.
- [60] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2018-lithi.pdf>
- [61] C. Merivale, 'Lithium Ceramics', in *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2003, vol. 24, pp. 211–220.
- [62] Jm. González Peña, 'Materiales cerámicos de bajo coeficiente de dilatación, a base de silicoaluminatos de litio', *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid*, vol. 7, no. 3, pp. 333–355, 1968.
- [63] B. A. Latella, G. R. Burton, and B. H. O'Connor, 'Use of spodumene in the processing of Alumina-Matrix Ceramics—Influence on microstructure and mechanical properties', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 7, pp. 1895–1899, 1995.
- [64] T. Aydin and A. Kara, 'The Effect of Lithium Alumina Silicate Phases on Elastic Modulus of Porcelain Tiles.', *Advances in Science & Technology*, vol. 92, 2014.
- [65] D. U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H. R. Fernandes, and J. M. F. Ferreira, 'Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, no. 7, pp. 1131–1139, 2006.
- [66] I. M. LOW, P. M. SUHERMAN, and P. N. PHILLIPS, 'Synthesis and properties of spodumene-modified mullite ceramics formed by sol-gel processing', *Journal of Materials Science Letters*, vol. 16, no. 12, pp. 982–984, Jun. 1997.
- [67] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning, 2017.
- [68] H. P. Klug and L. E. Alexander, 'X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials', *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition*, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974., p. 992, 1974.
- [69] M. Gamba, 'Montmorillonitas modificadas para la retención de pesticidas poscosecha (imazalil y tiabendazol)', Facultad de Ciencias Exactas, 2017.
- [70] R. F. N. Booth, 'Procesamiento y caracterización de materiales cerámicos refractarios del sistema ZrO_2 - CaO - MgO - SiO_2 ', Facultad de Ciencias Exactas, 2017.
- [71] R. A. Young, *Editor. The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993.
- [72] J. Rodriguez-Carvajal, 'XV Congress of International Union of Crystallography', in *Satellite Meeting on Powder Diffraction*, 1990, p. 127.
- [73] A. Le Bail, 'Modelling the silica glass structure by the Rietveld method', *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 183, no. 1, pp. 39–42, Apr. 1995.

- [74] J. I. Goldstein *et al.*, 'Generation of X-Rays in the SEM Specimen', in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*, J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, Eds. Boston, MA: Springer US, 2003, pp. 271–296.
- [75] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering-An Introduction. 7ma. Ed.(2007)*. Wiley. pág.
- [76] W. C. Oliver and G. M. Pharr, 'An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments', *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, Jun. 1992.
- [77] W. M. Carty and U. Senapati, 'Porcelain—raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 1, pp. 3–20, 1998.
- [78] N. Rendtorff and E. Aglietti, 'Mechanical and thermal shock behavior of refractory materials for glass feeders', *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 16–17, pp. 3840–3847, Jun. 2010.
- [79] N. M. Rendtorff and E. F. Aglietti, 'Thermal Shock Resistance (TSR) and Thermal Fatigue Resistance (TFR) of Refractory Materials. Evaluation Method Based on the Dynamic Elastic Modulus', in *Encyclopedia of Thermal Stresses*, R. B. Hetnarski, Ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, pp. 5119–5128.
- [80] N. M. Rendtorff, G. Suárez, Y. Sakka, and E. F. Aglietti, 'Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS', *Ceramics International*, vol. 40, no. 3, pp. 4461–4470, 2014.
- [81] J. E. Shelby, 'Viscosity and thermal expansion of lithium aluminosilicate glasses', *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 12, pp. 5885–5891, 1978.
- [82] R. Torrecillas *et al.*, 'Suitability of mullite for high temperature applications', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 13–14, pp. 2519–2527, Oct. 1999.
- [83] M. Dondi, M. Raimondo, and C. Zanelli, 'Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification', *Applied Clay Science*, vol. 96, pp. 91–109, 2014.
- [84] J. M. Güeto, *Tecnología de los materiales cerámicos*. Ediciones Díaz de Santos, 2005.
- [85] K. Niihara, 'New design concept of structural ceramics', *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 99, no. 1154, pp. 974–982, 1991.
- [86] P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, 'Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities', *Materials Research*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [87] A. G. Evans and S. M. Wiederhorn, 'Proof testing of ceramic materials—an analytical basis for failure prediction', *International Journal of fracture*, vol. 10, no. 3, pp. 379–392, 1974.
- [88] N. M. Rendtorff, L. B. Garrido, and E. F. Aglietti, 'Mechanical and fracture properties of zircon–mullite composites obtained by direct sintering', *Ceramics International*, vol. 35, no. 7, pp. 2907–2913, 2009.
- [89] N. M. Rendtorff, L. B. Garrido, and E. F. Aglietti, 'Zirconia toughening of mullite–zirconia–zircon composites obtained by direct sintering', *Ceramics International*, vol. 36, no. 2, pp. 781–788, 2010.
- [90] H. Ledbetter, S. Kim, D. Balzar, S. Crudele, and W. Kriven, 'Elastic properties of mullite', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 4, pp. 1025–1028, 1998.
- [91] T. F. Krenzler, J. Schreuer, D. Laubner, M. Cichocki, and H. Schneider, 'Thermo-mechanical properties of mullite ceramics: New data', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 1, pp. 416–426, 2019.