

34



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Procesamiento Selectivo del Compósito  
 $ZrO_2$ -3%  $Y_2O_3$  /  $Al_2O_3$  y su caracterización.

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA  
M.C. JUAN ZÁRATE MEDINA

DIRECTOR DE TESIS  
DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS

MÉXICO, D.F. JULIO 2002.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Of/cppifq/0288/2001

**ASUNTO:** Dictamen del Comité Académico autorizando la presentación del examen doctoral.

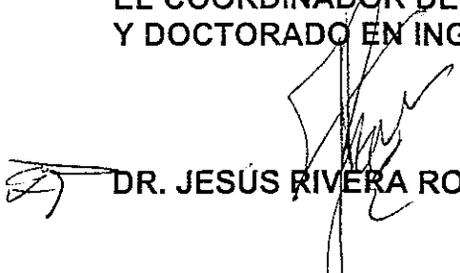
**BIOL. FRANCISCO INCERA UGALDE**  
**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACION**  
**DEL POSGRADO.**  
**Presente.**

Por este conducto, en nombre del Comité Académico del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, informo a usted que el propio Comité Académico y el Consejo Interno de Posgrado de la Facultad de Química, conocieron y aprobaron todas y cada una de las Actas de Evaluación de Trabajo Académico de Doctorado del **M. en C. JUAN ZARATE MEDINA**, alumno del Doctorado en Ciencias Químicas (Ingeniería Química), con número de cuenta 98840191, y que dichas Actas de Evaluación corresponden a lo indicado en el plan de estudios respectivo, aprobado por el H. Consejo Universitario, por lo que el mencionado alumno puede presentar su Examen de Grado.

Sin otro particular, agradezco su atención y le envío un cordial saludo.

**Atentamente.**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**  
Ciudad Universitaria, D.F., a 19 de noviembre del 2001.

**EL COORDINADOR DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA**  
**Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**

  
**DR. JESÚS RIVERA RODRÍGUEZ**

c c.p. **Dr. Jesús Guzmán García.**- Jefe de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.  
**Dr. Eduardo Bárzana García.**- Titular del Subcomité Académico del Campo de Conocimiento Ingeniería Química.  
**Sra. Patricia Vargas Valencia.**- Jefe del Departamento de Control Escolar de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.  
**Alumno.**

JRR/JGG/lrdb

**TESIS CON**  
**FALLA DE ORIGEN**



UNIDAD DE REGISTRO E INFORMACION  
ACTA DE EXAMEN GENERAL DE CONOCIMIENTOS

VERDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

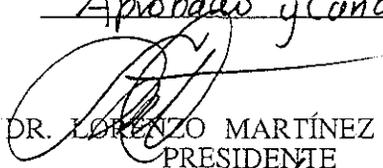
En la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, siendo las 15:00 horas del día 12 de julio del 2000, se presentó el alumno Juan Zárate Medina, a fin de sustentar el Examen General de Conocimientos para ingresar al Doctorado en Ciencias Químicas (Ingeniería Química), ante el jurado compuesto por los siguientes profesores:



- Presidente: Dr Lorenzo Martínez Gómez
- 1er Vocal: Dr. José Luis Albarrán Gómez
- 2do Vocal: Dr. José Reyes Gasga
- 3er. Vocal: Dr. David López López
- Secretario: Dr. Carlos González Rivera
- Suplente: Dr. Heberto Balmori Ramírez
- Suplente: Dr. Gerardo Rosas Trejo

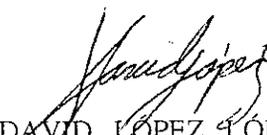
Quienes después de interrogarlo, lo consideraron:

Aprobado y Candidato al Grado

  
DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ  
PRESIDENTE

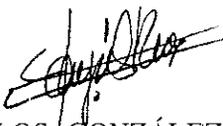
  
DR. JOSÉ LUIS ALBARRÁN GÓMEZ  
PRIMER VOCAL

  
DR JOSÉ REYES GASGA  
SEGUNDO VOCAL

  
DR DAVID LÓPEZ LÓPEZ  
TERCER VOCAL

DR. HEBERTO BALMORI RAMÍREZ  
SUPLENTE

DR. GERARDO ROSAS TREJO  
SUPLENTE

  
DR. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA  
SECRETARIO

Vo Bo.



DR ENRIQUE BAZÚA RUEDA  
DIRECTOR

No. F.Q. 062

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.**  
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.  
Presente.

Me es grato informarle que el alumno **JUAN ZARATE MEDINA** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas Ingeniería Química (Clave 582) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Carlos González Rivera (FQ)
Primer Vocal:	Dr. José Gonzalo González Rodríguez (UAEM)
Segundo Vocal:	Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo (UMSNH)
Tercer Vocal:	Dr. José Luis Albarrán Gómez (CCF)
Secretario:	Dr. José Reyes Gasga (IF)
Primer Suplente:	Dr. Juan Genescá Llongueras (FQ)
Segundo Suplente:	Dr. José Gerardo Cabañas Moreno (ESFM IPN)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D.F., 3 de abril de 2002

El Coordinador

DR. JESÚS RIVERA RODRÍGUEZ

C c p. Integrantes del Jurado.  
C c p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química  
C c p. Interesado.  
\*ggm

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

# AGRADECIMIENTOS

A Dios por guiarme en el camino de la vida y dejarme culminar esta nueva etapa que me abrirá las puertas para enfrentar nuevos retos

A mi Madre Lucia Medina y a la memoria de mi Padre José Zárate por haberme dado la vida, por el siempre apoyo y comprensión incondicional, y a mis hermanos Ma del Rosario y Antonio.

A mi esposa Rosa Elena por su apoyo incondicional en todo momento y a mis hijos Andrea Lisbeth y Juan Daniel que son los que me dan gran parte de mi fuerza seguir adelante.

Al Padre Victor por su gran apoyo en los cimientos de mi formación profesional.

A la Sra. Nievitos por su gran apoyo incondicional en todo momento durante mi carrera profesional.

Al mi asesor el Dr Ramiro Pérez C. por su gran amistad y su apoyo incondicional, por sus consejos y aportaciones en el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Ma. Eugenia Contreras G. por su gran amistad y su siempre apoyo incondicional en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr Hector Juárez por su gran amistad y sus consejos para el buen final de este trabajo

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por confiar en mi y haberme dado la oportunidad para terminar con esta nueva etapa en mi superación personal y académica.

Al PROMEP por haberme otorgado la beca que sin ella difícilmente hubiera podido terminar esta nueva etapa

Al Instituto de Cerámica y Vidrio de Arganda del Rey, Madrid, España, y a la Red de Electrocerámica a través del Dr. J Francisco Fernández por haberme dado la oportunidad de hacer la estancia para la realización de parte de este trabajo de investigación, así como a todos los Investigadores y estudiantes que de una ú otra forma me apoyaron y convivieron durante mi estancia.

Al Dr. J Francisco Fernández por sus consejos y apoyo incondicional durante mi estancia en el ICV.

Al Dr. Jesús Tartaj por su gran amistad y aportaciones durante el desarrollo de la segunda parte de este trabajo de investigación.

Al CCF, UNAM, por haberme dado la oportunidad de utilizar sus instalaciones y equipos para la realización de este trabajo de investigación.

Al M.C. Rene, Técnico del CCF, UNAM, por su gran apoyo en el Microscopio Electrónico de transmisión para la caracterización por MET de las muestras de estos compósitos, así como al

Al Dr. Carlos Ángeles por sus consejos en la indexación de los patrones de difracción

Al Ing. Francisco Solorio por su gran amistad y apoyo en el Microscopio Electrónico de Barrido del IIM, UMSNH.

Al Dr. Heberto Balmori R. por su amistad y consejos en el nacimiento de esta investigación, así como en mi formación académica.

Al IFM, UMSNH, al Dr. E. Villaseñor y al Ing. Lucas por su apoyo en la caracterización de las propiedades térmicas.

A la Coordinación de la Investigación Científica de la UMSNH por el apoyo brindado a este proyecto de investigación a través de la Dra. Ma. Eugenia Contreras G.

Al comité tutorial "Dr. Ramiro Pérez C., Dr. David López y Dr. Juan Genesca" por sus consejos y sugerencias durante las evaluaciones del seguimiento de este trabajo de investigación.

Al Jurado revisor de este trabajo por sus sugerencias y recomendaciones que sin ellas no hubiera sido posible la mejor presentación de la tesis.

A todo el personal administrativo de control escolar y del departamento de becas de posgrado de la UNAM, especialmente a Ma. Elena, Bety, Susy, Paty, Glora, Dra. Gloria y Dr. Guzmán.

A Chely, Lety y Claudia del IIM, UMSNH, por su gran apoyo que siempre me han brindado

A M.I. Jaime García Vargas y personal administrativo por su apoyo para poder lograr esta meta.

A mis grandes amigos G. Manuel Rodríguez T., Cesar O. Sandoval y Efraín Reyes R. por su gran amistad y apoyo incondicional durante todo el tiempo que nos hemos conocido

A mis amigos y ahijados Nelly y Arturo por su amistad y apoyo incondicional.

A Viviana por su gran amistad y apoyo durante mi estancia en la Ciudad de Cuernavaca, Mor.

A Ma. Elena Cervantes por su amistad y apoyo incondicional.

Y a todos aquellos amigos y compañeros que de una u otra forma he recibido su apoyo en todo momento.

GRACIAS...

## RESUMEN

Se ha analizado el procesamiento del compósito particulado de circonia-itria/alúmina, con contenidos de alúmina, desde diez hasta noventa y cinco por ciento en peso, a partir de suspensiones formadas en condiciones óptimas de polvos submicrónicos de circonia-itria comercial y un sol de pseudoboehmita como precursor de la alúmina sembrado con semillas de alfa alúmina comercial. Esta suspensión se alimentó a un secador por pulverización, cuyos parámetros de operación se operaron de acuerdo a las condiciones sugeridas por el diseño experimental fraccionario, generándose así aglomerados suaves que son los precursores del compósito, y que fueron formados isostáticamente en frío, calcinados y sinterizados. Los polvos precursores y los compósitos se caracterizaron por dilatometría, difracción de rayos X, microscopía de barrido y transmisión, medición de densidades, de propiedades mecánicas (Módulo de Young, Microdureza, y Tenacidad), y de propiedades térmicas (Conductividad, Efusividad y Calor específico). Por dilatometría se encontró que la circonia retarda la transformación theta a alfa-alúmina y el inicio de la sinterización de la alúmina, y la alúmina aumenta la sinterización de la circonia en el compósito con diez por ciento de alúmina. La densidad aparente y la densidad verdadera se igualan cuando la porosidad remanente es del tipo de poro cerrado. Esta porosidad continúa cerrándose hasta llegar a cierto límite donde prácticamente es imposible eliminarse por sinterización. Se estableció la interrelación entre las propiedades mecánicas y térmicas del compósito, encontrándose que dependen fuertemente de la estructura. Además, se desarrolló un método cíclico de producción de semillas de alfa-alúmina a 1050°C a partir de la misma pseudoboehmita precursora. La eficiencia de estas semillas se probó en monolitos de alfa alúmina obtenidos a partir de la misma pseudoboehmita, los cuales fueron caracterizados principalmente por difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, microscopía electrónica de barrido y dilatometría.

**Palabras clave:** compósito alúmina-circonia, procesamiento cerámico sol-gel, secado por pulverización, diseño experimental.

## SUMMARY

Processing of the particulated composite of zirconia-yttria and contents of alumina from 10 to 95 wt %, starting from submicronic powders of commercial zirconia, and with seeds of commercial alpha alumina suspended in a pseudoboehmite sol under optimal conditions of dispersion, has been explored. This suspension was set in a spray-dryer whose parameters of operation were varied according with the conditions suggested by fractional experimental design. In this way, precursory soft agglomerates of the composite were generated which were isostatically formed in cold, calcined and sintered. The precursory powders and the composites were characterized by dilatometry, X rays diffraction, scanning and transmission electron microscopies, densities and mechanical measurement (Young Modulus, microhardness, and Tenacity), and thermal properties (Conductivity, Efusivity and specific Heat). In dilatometry, it was found that the zirconia retards the theta to alpha-alumina transformation and the beginning of alumina sintering, and that alumina increases the zirconia sintering in the composite with ten percent of alumina. The apparent and true densities are equivalent when the remaining porosity is of the closed pore type. This porosity continues closing until arriving to certain limit where practically it is impossible to be eliminated with the sintering. The interrelation between the mechanical and thermal properties of the composite was established; then were found strongly dependent on the structure of the composite. Also, a cyclic method for alpha-alumina seeds production starting from the same pseudoboehmite precursor was developed. The efficiency of these seeds was carried out in monoliths of alpha alumina obtained starting from the same pseudoboehmite, which were characterized mainly by diffraction of rays X, differential thermal analysis, scanning electron microscopy and dilatometric analysis.

**Key words:** zirconia alumina composite, sol-gel ceramic processing, spray-drying, experimental design.

# Procesamiento Selectivo del Compósito $ZrO_2-3\%Y_2O_3/Al_2O_3$ y su caracterización.

## CONTENIDO

	Págs
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	
<b>RESUMEN.....</b>	<b>i</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>ii</b>
<b>CONTENIDO.....</b>	<b>iii</b>
<b>INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>vii</b>
<b>INDICE DE TABLAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1. MATERIALES CERÁMICOS.....</b>	<b>4</b>
I 1.1. Cerámicos estructurales.....	4
I 1.2. Cerámicos Electrónicos.....	4
I 1.3. Materiales de Recubrimiento.....	5
I 1.4. Compósitos.....	5
I 1.5. Propiedades de los materiales cerámicos.....	5
<b>I.2. PROCESAMIENTO DE MATERIALES CERÁMICOS.....</b>	<b>6</b>
I 2.1. Procesamiento de polvos.....	7
I 2.2. Procesos de formado.....	8
I 2.3. Densificación.....	9
I 2.4. Maquinado final y control de calidad.....	12
<b>I.3. PROPIEDADES TÉRMICAS.....</b>	<b>12</b>
I 3.1. Capacidad calorífica.....	12
I 3.2. Conductividad Térmica.....	13

<b>I.4. PROPIEDADES MECÁNICAS.....</b>	<b>14</b>
I 4.1. Tenacidad a la fractura.....	15
I.4.2. Mecanismos de endurecimiento.....	17
<b>I.5. CIRCONIA <math>ZrO_2</math>.....</b>	<b>18</b>
I 5.1. Óxidos de circonio.....	18
I 5.2. Cristalografía y transformación de fases.....	18
I 5.3. Estabilización de la circonia.....	20
I 5.4. Comportamiento Mecánico-Microestructural de Materiales de Circonia Estabilizada.....	24
<b>I.6. ALÚMINA, <math>Al_2O_3</math>.....</b>	<b>26</b>
I 6 1 Hidróxidos y Oxi-hidróxidos de aluminio.....	26
I 6.2. Transformaciones Térmicas de Hidróxidos y Óxidos de aluminio.....	27
I 6.3 Pseudomorfismo de las Transformaciones ( Oxi- hidróxidos de Al(III) → Alúmina activada de las fases de transición de la alúmina).....	29
I 6.4. Estructura de las fases: boehmita, pseudoboehmita, $\alpha$ -alúmina y fases intermedias.....	30
I 6.5. Influencia de la adición de semillas de $\alpha$ - $Al_2O_3$ sobre la transformación $\theta$ - $Al_2O_3$ → $\alpha$ - $Al_2O_3$ y la sinterización de la alúmina.....	33
<b>I.7. COMPÓSITO <math>ZrO_2 - Al_2O_3</math>.....</b>	<b>35</b>
I 7.1 Alúmina reforzada con circonia (ZTA).....	36
I 7.2. $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ no estabilizada.....	36
I 7.3. Materiales $Al_2O_3$ -TZP.....	39
<b>CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>48</b>
<b>II.1. DESCRIPCIÓN DE LOS DIAGRAMAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>48</b>
<b>II.2. IDENTIFICACIÓN DE MUESTRAS.....</b>	<b>52</b>
<b>II.3. METODOLOGÍA, PARTE I.....</b>	<b>53</b>
II 3.1. Características de las materias primas utilizadas.....	53
II 3.2. Procesamiento de polvos iniciales del compuesto $ZrO_2$ ( $3Y_2O_3$ )- (10-95) % $Al_2O_3$ .....	54
II 3.3. Formado de muestras del compuesto $ZrO_2$ ( $3Y_2O_3$ )-(10-95) % $Al_2O_3$ .....	54
<b>III.4. METODOLOGÍA, PARTE II.....</b>	<b>56</b>

<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS.....</b>	<b>58</b>
<b>III-1. CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS EMPLEADOS COMO MATERIA PRIMA.....</b>	<b>58</b>
<b>III.2. RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DE POTENCIAL ZETA DE LAS SUSPENSIONES PRECURSORAS DE LOS COMPÓSITOS.....</b>	<b>61</b>
<b>III.3. RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL 2<sup>K-1</sup> PARA LA PREPARACIÓN DE POLVOS PRECURSORES.....</b>	<b>63</b>
<b>III.4. ANÁLISIS POR MEB DE LOS POLVOS PRECURSORES.....</b>	<b>72</b>
<b>III.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS PRECURSORES POR DRX.....</b>	<b>75</b>
<b>III.6. DILATOMETRÍA Y CURVAS DE SINTERIZACIÓN DE LOS COMPÓSITOS.....</b>	<b>76</b>
<b>III.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS ISOTÉRMICAMENTE.....</b>	<b>82</b>
<b>III.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS ISOTÉRMICAMENTE.....</b>	<b>83</b>
<b>III.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....</b>	<b>87</b>
III 9 1 De polvos calcinados de los compósitos.....	87
III 9 2 De muestras sinterizadas isotérmicamente.....	92
<b>III.10. DENSIDAD DE SINTERIZACIÓN DE LOS COMPÓSITOS.....</b>	<b>99</b>
<b>III.11. PROPIEDADES MECÁNICAS.....</b>	<b>101</b>
III 11 1 Microdureza Vicker's.....	101
III 11 2 Módulo de Young.....	105
III 11 3 Tenacidad a la fractura, K <sub>1C</sub> .....	106
<b>III.12. PROPIEDADES TÉRMICAS.....</b>	<b>109</b>
<b>III.13. PRODUCCIÓN DE SEMILLAS DE <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A PARTIR DE PSEUDOBOEHMITA.....</b>	<b>111</b>
III 13 1. Caracterización de las semillas de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	111
III 13 2. Caracterización de monolitos de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	113

<b>CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>118</b>
<b>IV.1. PARTE I.....</b>	<b>118</b>
IV.1.1. Potencial zeta (ZP).....	118
IV.1.2. Diseño experimental fraccionario $2^{k-1}$ .....	119
IV.1.3. Caracterización de polvos precursores de los compósitos.....	120
IV.1.4. Dilatometría.....	121
IV.1.5. Sinterización. caracterización estructural de los compósitos.....	122
IV.1.6. Caracterización estructural de los compósitos.....	123
IV.1.7. Propiedades mecánicas y térmicas de los compósitos.....	125
<b>IV.2. PARTE II.....</b>	<b>128</b>
IV.2.1. Caracterización de semillas y monolitos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	128
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>130</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>135</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>136</b>
<b>Apéndice A.....</b>	<b>144</b>
<b>Apéndice B.....</b>	<b>145</b>
<b>Apéndice C.....</b>	<b>152</b>
<b>Apéndice D.....</b>	<b>154</b>
<b>Apéndice E.....</b>	<b>155</b>
<b>Apéndice F.....</b>	<b>158</b>
<b>Publicaciones y Congresos.....</b>	<b>158</b>

## INDICE DE FIGURAS

### ítulo I

	<b>Pag.</b>
ra I.1. Ángulo dihedral generado por las magnitudes relativas de la energía en los límites de grano ( $\gamma_{sb}$ ), y la energía de superficie sólido-vapor ( $\gamma_{sv}$ ) a) Poro formado por la unión de tres granos que se encogerá, y b) poro rodeado por muchos granos, que crecerá.....	11
ra I.2. Geometría de las fracturas Palmqvist y media alrededor de la indentación Vicker's.....	16
ra I.3. Estructuras de la circonia monoclinica (m-ZrO <sub>2</sub> ) a), tetragonal (t-ZrO <sub>2</sub> ) b) y cúbica (c-ZrO <sub>2</sub> ) c).....	19
ra I.4. Curva de expansión térmica de la circonia.....	20
ra I.5 Diagrama de equilibrio de fases del sistema ZrO <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Las fases homogéneas fuera de equilibrio están indicadas en el margen inferior (Scott, 1975).....	23
ra I.6 Clasificación de microestructuras ZTC propuestas por Claussen.....	24
ra I.7. Estructura de boehmita.....	30
ra I.8. Estructura del corindón.....	33
ra I.9. Diagrama de fase del sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (Levin, 1969).....	35

### ítulo II

ra II.1. Diagrama del desarrollo metodológico de procesamiento de compósitos ZrO <sub>2</sub> - 3 % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> • Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a partir de pseudoboehmita sembrada con $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial y polvos de ZrO <sub>2</sub> - 3 % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Parte "I".....	51
ra II.2. Diagrama general de desarrollo metodológico para la obtención de semillas nanométricas y monolitos de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a partir de pseudoboehmita, parte II.....	52

### ítulo III

ra III.1. Difractograma de los polvos de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> utilizados como siembra.....	60
ra III.2. Difractogramas de los polvos de ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y pseudoboehmita iniciales.....	60
ra III.3. Curvas de potencial zeta, ZP. a) ZIY, b)SDI10, c) SDI30, d) SDI50, e) SDI70, f) SDI85, g) SDI95, h) SDI100 y i) S $\alpha$ A.....	62

ra III.4. Gráfica de superficie de las variables, contenido de sólidos y temperatura de salida .....	67
ra III.5. Formas de aglomerados de spray-dryer típicas a) esfera y b) dona .....	73
ra III.6. Micrografías de polvos aglomerados obtenidos con las condiciones sugeridas por el diseño experimental. a) ZTY, b) SDI10, c) SDI30, d) SDI50, e) SDI70, f) SDI85, g) SDI90 y h) SDI100 .....	74
ra III.7. Difractogramas de DRX de los polvos aglomerados obtenidos en el spray-dryer .....	76
ra III.8. Curvas dilatométricas de los compósitos de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ / $Al_2O_3$ : a) ZTY, b) SDI10, c) SDI30, d) SDI50, e) SDI70, f) SDI85, g) SDI90 y h) SDI100 .....	78
ra III.9. Curvas de densidad verdadera de los compactos prensados mediante CIP a 200 MPa sinterizados a diferentes temperaturas .....	81
ra III.10. Curvas de densidad aparente de los compactos prensados mediante CIP a 200 MPa y sinterizados a diferentes temperaturas .....	81
ra III.11. Difractogramas de RX de las muestras sinterizadas isotérmicamente .....	83
ra III.12. Micrografías de la superficie de fractura de compósitos: a) 30% $Al_2O_3$ , b) 50% $Al_2O_3$ , c) 70% $Al_2O_3$ y d) 95% $Al_2O_3$ .....	84
ra III.13. Micrografía de un macroporo (muestra SDI30) .....	84
ra III.14. Micrografías de las muestras de los compósitos de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ / $Al_2O_3$ , pulidas y tratadas térmicamente 50°C por abajo de la temperatura de sinterización. a) ZTY, b) SDI10, c) SDI30, d) SDI50, e) SDI70, f) SDI85, g) SDI90 y h) SDI100 .....	87
ra III.15. Imagen de MET de polvos calcinados a 1250°C de la muestra SDI100. a) y b) patrones de difracción de $\alpha$ - $Al_2O_3$ , y c) imagen de alta resolución correspondiente al patrón de difracción del inciso b). x = reflexiones prohibidas .....	89
ra III.16. Imagen de MET de polvos calcinados a 1250°C de la muestra SDI85. a) patrón de difracción, b) campo claro, c) campo oscuro y d) EDS, correspondientes a la misma partícula de la fase de $\alpha$ - $Al_2O_3$ . e) Patrón de difracción y f) campo claro de una partícula de $ZrO_2$ -tetragonal. g) Patrón de difracción de $ZrO_2$ -monoclínica y h) imagen de alta resolución en la misma partícula .....	91
ra III.17. MET de la muestra ZTY sin tratamiento térmico. a) patrón de difracción, $ZrO_2$ -monoclínica, b) campo oscuro, c) alta resolución de granos en fase tetragonal y monoclínica, y d) alta resolución de granos tetragonal .....	94
ra III.18. Imagen de MET de la muestra ZTY con tratamiento térmico. a) patrón de difracción de t- $ZrO_2$ y b) alta resolución de una partícula t- $ZrO_2$ de la misma zona. c) patrón de difracción de m- $ZrO_2$ , d) campo claro y e) campo oscuro de la misma que el patrón de difracción .....	95

ara III.19. Imagen de MET de la muestra SDI30 con tratamiento térmico. a) Patrón de difracción de ZrO <sub>2</sub> -tetragonal y b) campo claro de la misma partícula. c) patrón de difracción de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en otra zona de la muestra.....	96
ara III.20. Imagen de MET de la muestra SDI85 con tratamiento térmico. a) patrón de difracción de t-ZrO <sub>2</sub> y b) imagen de campo claro de la misma partícula. c) patrón de difracción de m-ZrO <sub>2</sub> y d) imagen de campo claro de la misma partícula e) patrón de difracción de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y f) imagen de campo claro de la misma partícula.....	97
ara III.21. MET de la muestra SDI100 sin tratamiento térmico. a) Patrón de difracción de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) imagen de campo claro de la misma partícula. d) patrón de difracción α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en otra partícula de la muestra.....	98
ara III.22. Densidad de sinterización y % densidad teórica alcanzada de los compósitos de ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	100
ara III.23. Microdureza Vickers (Hv) de los compósitos sinterizados isotérmicamente en función de la carga de indentación.....	102
ara III.24. Huellas de indentación en la muestra ZTY. a) P = 1 kgf y b) P = 10 10 kgf.....	102
ara III.25. Gráfica P/d (carga sobre longitud) vs d del compósito SDI10.....	103
ara III.26. Gráfica de microdureza vs P (carga) del compósito SDI10.....	103
ara III.27. Comparación de microdureza para cada uno de los compósitos obtenidos y los reportados por Ramesh <sup>[137]</sup> .....	105
ara III.28. Micrografía del compósito SDI70 a bajos aumentos.....	106
ara III.29. Tenacidad a la Fractura de compósitos de ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (MPam <sup>1/2</sup> ).....	108
ara III.30. Micrografía de una huella de indentación en el compósito SDI95.....	108
ara III.31. Propiedades térmicas de los compósitos de ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . a) Difusividad térmica, b) Calor específico, c) Conductividad térmica y d) Efusividad térmica.....	110
ara III.32. Patrones de DRX de polvos de gel de pseudobohmita, sin siembra calcinados a 1150°C y 1250°C, y geles con 2% en peso de siembra calcinados a 1050°C, respectivamente.....	112
ara III.33. Curva de ATD de la pseudobohmita sembrada con 2% en peso de semillas de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	112
ara III.34. Micrografía de MEB mostrando las semillas de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de segunda generación.....	113
ara III.35. Distribución de tamaños de poro en monolitos de pseudobohmita sin siembra y sembrados con 2% en peso de semillas de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	114

Figura III.36. Dilatogramas de monolitos sinterizados con y sin siembra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	115
Figura III.37. Micrografías de muestras sinterizadas a 1300°C, sin siembra (a), sembradas con 2 % en peso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) y 4 % en peso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c).....	116
Figura III.38. Micrografías de muestras sinterizadas a 1450°C, sin siembra (a), sembradas con 1% en peso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) y 4 wt. % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c).....	117

**título IV**

Figura IV.1. Gráficas de la conductividad térmica, K (barras), el módulo de Young, E, (línea azul) y la tenacidad a la fractura, $K_{IC}$ (línea roja), en función del contenido de alúmina de los compósitos de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizados isotérmicamente.....	127
--	-----

## INDICE DE TABLAS

### Capítulo I

	Pag.
a I.1. Propiedades más importantes de los materiales cerámicos.....	6
a I.2. Técnicas para la obtención de polvos y su distribución de tamaños.....	8
a I.3. Técnicas de compactación usadas en materiales cerámicos.....	9
a I.4. Clasificación de mecanismos de endurecimiento en cerámicos.....	18
la I.5. Series de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición de la alúmina. (McLeod C. I.; 1985).....	28
a I.6. Características principales de trabajos relacionados con compósitos de $ZrO_2-Al_2O_3$ .....	42

### ítulo II

a II.1. Clave y descripción de los compósitos de $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ .....	52
---	----

### ítulo III

a III.1. Características de los polvos precursores iniciales.....	59
a III.2. Valores del pH en el punto isoeléctrico.....	63
a III.3. Valores de la densidad en verde de los polvos prensados de las cuatro corridas del diseño experimental de cada una de las composiciones.....	64
a III.4. Valores del área superficial específica de los polvos precursores de las cuatro corridas del diseño experimental de cada una de las composiciones.....	64
a III.5. Valores de diámetro promedio de los aglomerados de las cuatro corridas del diseño experimental de cada una de las composiciones.....	64
a III.6. Matriz codificada para la muestra SDI95.....	65
a III.7. Valor de los efectos en cada nivel de la variable independiente.....	65
a III.8. Valores experimentales, $y(\text{exp})$ y calculados, $Y_c(\text{calc})$ de la densidad en verde de los aglomerados compactados.....	68

la III.9. Modelos lineales obtenidos para la variable de respuesta, densidad en verde y el error promedio.....	68
la III.10. Modelos lineales obtenidos para la variable de respuesta, área superficial específica y el error promedio.....	69
la III.11. Modelos lineales obtenidos para la variable de respuesta, diámetro promedio de los aglomerados y el error promedio.....	69
la III.12. Combinación de los valores de las variables independientes sugeridas por los modelos del diseño experimental para cada una de las variables de respuesta.....	70
la III.13. Valores reales de las variables independientes del secador por aspersión.....	71
la III.14. Valores de las variables de salida en las condiciones sugeridas por el diseño experimental.....	72
a III.15. Temperaturas de máxima velocidad de transformación $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sinterización.....	79
a III.15. Datos calculados y reportados de las distancias interplanares de los planos correspondientes a los patrones de difracción presentados en las Figuras III.15-III.21.....	99
a III.16. Datos de densidades de los compósitos sinterizados.....	100
a III.17. Microdureza Vickers (Hv) de los compósitos sinterizados isotérmicamente.....	101
a III.18. Datos del compósito SDI10 para el cálculo de la dureza verdadera (Hvo).....	103
a III.19. Microdureza Vickers de los diferentes compósitos obtenidos en este trabajo encontrados en la bibliografía.....	104
a III.20. Módulo de Young de los compósitos obtenidos isotérmicamente.....	106
a III.21. Datos de la Tenacidad a la Fractura.....	107
a III.22. Datos de propiedades térmicas de los compósitos $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	110

#### **título IV**

## INTRODUCCIÓN

La circonia ( $ZrO_2$ ) es un material cerámico de gran importancia, ya que tiene una amplia gama de aplicaciones, debido a sus propiedades mecánicas y térmicas: Alta resistencia mecánica y también una alta resistencia a la degradación bajo condiciones de alta temperatura, y también al choque térmico. Posee una gran estabilidad química y se utiliza en celdas de combustión, bombas de oxígeno, reactores electroquímicos y como sensor de oxígeno, ya que es un electrolito sólido con una buena conductividad del ion oxígeno. Los materiales de circonia encuentran aplicación como aislantes en hornos de alta temperatura, boquillas a presión, extrusión en caliente, crisoles de fundición, herramientas cortantes, dados de colado y otras aplicaciones mecánicas, electrónicas e inclusive médicas.

La circonia requiere ser reforzada para trabajar a altas temperaturas, ya que aprovechando el hecho de que sus propiedades dependen de su “grado de estabilización”, o sea de la cantidad y tipo de fases presentes. La idea de estabilizar la circonia introduciendo un dopante en la estructura cristalina que forme una fase estable como solución sólida, desde temperatura ambiente hasta altas temperaturas, fue propuesta inicialmente por Garvie (1972)<sup>[1]</sup>, en respuesta al problema que presenta este material para ser utilizado en forma pura ya que presenta importantes cambios de volumen (>3%) cuando se produce la transformación martensítica de la fase monoclinica (que es estable desde temperatura ambiente hasta alrededor de 1000°C) a la fase tetragonal que, a su vez se transforma alrededor de 2300°C en la fase cúbica. Esta última es estable hasta la temperatura de fusión de la circonia.

Por su parte, la alúmina ( $Al_2O_3$ ) es, hoy por hoy, el material cerámico estructural más importante. Esto se explica por la abundancia relativa tan grande de las reservas naturales de los derivados de aluminio, susceptibles de ser beneficiados, tanto por el Proceso Bayer, como por otros procesos alternos, así como por la gran variedad de aplicaciones cerámicas que presenta. Aunque la alúmina se caracteriza por su resistencia, dureza, y refractariedad, sin embargo, es muy frágil. El método sol-gel puede ser usado para producir alúmina de alta pureza<sup>[2, 3]</sup>. En el proceso de transformación de xerogeles y fases precursoras de alúmina a  $\alpha-Al_2O_3$ , se observa una estructura vermicular característica<sup>[4]</sup> que no desaparece aún a alta temperatura (1600°C), produciéndose un

cuerpo sinterizado poroso. Este problema se resuelve mediante la adición de semillas submicrónicas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a la boehmita precursora<sup>[5-8]</sup>, con lo cual la temperatura de transformación  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se reduce. Además, se tiene un mejor control microestructural durante la sinterización que garantiza tener mejores propiedades de la alúmina

De esta forma, cada uno de los materiales cerámicos individuales aislados posee un conjunto de propiedades mecánicas y térmicas en mayor o menor grado, pero ninguno de ellos posee todas las propiedades que se requieren para una aplicación específica. El procesamiento de compósitos cerámicos particulados tiene como objetivo conjuntar las propiedades de dos o más componentes que satisfagan las necesidades de un material dado para una aplicación concreta. El compósito  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  puede presentar diferentes propiedades dependiendo de las materias primas utilizadas, de su composición química y de la ruta de procesamiento. Generalmente este compósito se ha formulado a partir de sales u óxidos comerciales que hacen que el costo de fabricación se incremente. Aprovechando las características que presenta la pseudoboehmita (tamaño de partícula nanométrico y facilidad de peptización para lograr una dispersión a nivel miscelar) se puede asegurar una mejor dispersión en el compósito, y además no se han reportado trabajos en donde la fase precursora de la alúmina en el compósito  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sea pseudoboehmita.

El presente proyecto se ha dedicado al estudio del compósito particulado formado por los dos óxidos cerámicos de mayor importancia y aplicabilidad, la alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la circonia  $\text{ZrO}_2$  estabilizada. Una de las características distintivas principales de este trabajo consiste en la aplicación de la pseudoboehmita sembrada con  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial como fase precursora de la alúmina para formar las distintas formulaciones del compósito, así como también obtener semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de la misma pseudoboehmita y su aplicación para la obtención de monolitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con buenas características microestructurales. La circonia estabilizada ( $\text{ZrO}_2\text{-3\%ZrO}_2$ ) utilizada de grado comercial en este trabajo es uno de los materiales más usados como material estructural. Es importante notar que la pseudoboehmita aquí utilizada no es de grado comercial y fue obtenida a partir de sulfato de aluminio de grado industrial de bajo costo y alta pureza

De acuerdo con lo anterior este trabajo persigue los siguientes objetivos que se enumeran a continuación

## OBJETIVOS

1. Explorar el procesamiento del compuesto particulado  $ZrO_2 - Y_2O_3 / Al_2O_3$  a partir de pseudoboehmita sembrada con alfa-alúmina comercial, variando el contenido de alúmina presente en el compuesto en el intervalo de 0-100% en peso de alúmina a través del estudio de diferentes variables de procesamiento. Mediante este procedimiento se determinarán las condiciones de operación que nos proporcionen las mejores características microestructurales para el diseño de nuevos materiales estructurales caracterizando las propiedades mecánicas y térmicas específicas del compuesto final, así mismo, se explicará las causas de los efectos observados.
2. Diseñar un método de producción de semillas de  $\alpha-Al_2O_3$  y monolitos de  $\alpha-Al_2O_3$  a partir de la misma materia prima, pseudoboehmita, así como estudiar y explicar el efecto de las semillas como siembra en el comportamiento de la transformación  $\theta \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  y sinterización de monolitos de  $\alpha-Al_2O_3$

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES.

**I.1. MATERIALES CERÁMICOS.-** De acuerdo con Lee y Rainforth (1994)<sup>[10]</sup>, un material cerámico es cualquier material inorgánico con enlaces iónicos ó covalentes, con estabilidad térmica, mecánica y química

La ingeniería cerámica ha cambiado considerablemente desde la aplicación de las herramientas de caracterización: XRD, SEM y TEM, y los conceptos de la teoría cuántica y la mecánica de fractura<sup>[11]</sup>. Todas estas herramientas han incrementado el entendimiento de la naturaleza atómica de los cristales y la relación con sus propiedades y han servido para el diseño y desarrollo de nuevos materiales, muchos de ellos llamados cerámicas avanzadas, clasificados como cerámicos estructurales, cerámicos electrónicos, materiales de recubrimiento y compósitos. Estos materiales han alcanzado en los últimos años uno de los mayores crecimientos en el mercado.

**I.1.1. Cerámicos estructurales.** Los materiales tales como el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), Carburo de Silicio ( $\text{SiC}$ ), zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), Carburo de Boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y sialon ( $\text{SiAlON}$ ), son materiales estructurales que se usan como herramientas de corte, componentes de revestimiento, intercambiadores de calor y componentes de máquinas adiabáticas. Sus propiedades más típicas son: alta dureza, gravedad específica baja, resistencia mecánica en alta temperatura, resistencia al deslizamiento (creep), resistencia a la corrosión, e inertes químicamente. Las ventajas del uso de estos materiales son: a) reducción de la dependencia de materiales estratégicos como aleaciones para trabajar a temperaturas altas; b) reducción de la inercia, la fricción y el consumo de combustible, e incrementan la resistencia del revestimiento. Las desventajas son: a) alto costo de los productos finales, b) baja confiabilidad (por ejemplo, fallas catastróficas impredecibles) y c) poca reproducibilidad.

**I.1.2. Cerámicos Electrónicos.** Actualmente estos cerámicos se aplican como aislantes, substratos, capacitores, circuitos integrados, ferritas magnéticas, cerámicos piezoeléctricos, semiconductores y superconductores. Entre estos materiales se encuentran el titanato de bario

(BaTiO<sub>3</sub>), óxido de zinc (ZnO), titanato-circonato de plomo (Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>) O<sub>3</sub>), niobato de litio (LiNbO<sub>3</sub>), nitruro de aluminio (AlN), circonia (ZrO<sub>2</sub>) y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**I.1.3. Materiales de Recubrimiento.** El recubrimiento es un proceso por el cual se modifica una superficie, ya sea para incrementar las propiedades o utilizar un material de recubrimiento costoso sobre un sustrato más económico o manejable. Por ejemplo recubrir un sustrato metálico con un material cerámico como circonia, alúmina o mullita que lo proteja de la corrosión y le incremente las propiedades mecánicas en la superficie.

**I.1.4. Compósitos.** Un compuesto es un material con dos o más constituyentes disímiles que tienen propiedades muy diferentes a las del material mejorado resultante de la combinación de las fases. El propósito de un compuesto es obtener una composición conjunta, sinérgica de las características preferidas de cada uno de los componentes. Una o varias fases del compuesto se encuentra (n) dispersa(s) en forma discontinua en el seno de otra fase continua llamada matriz. Las propiedades de un compuesto dependen de la naturaleza, propiedades y composición de los componentes así como de su tamaño, forma de partícula, distribución, interacción interparticular y ruta de procesamiento. Durante los últimos 30 años, una de las principales áreas de crecimiento de los compósitos ha sido el reforzamiento de materiales estructurales con whiskers y fibras. Más recientemente, se han estudiado los compósitos de matriz metálica, matriz cerámica y polimérica. Las aplicaciones de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tradicionalmente se han limitado por su coeficiente relativamente alto de expansión térmica. El SiC tiene buena resistencia al choque térmico y a la oxidación a temperaturas por arriba de 1000°C. Por esto, se ha usado como agente de reforzamiento. La alúmina se ha reforzado con fibras o partículas de SiC y ahora tiene muchas aplicaciones como material de herramientas de corte.

**I.1.5. Propiedades de los materiales cerámicos.** Entre las propiedades de los materiales cerámicos figuran las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas (Tabla I.1).

Tabla I 1. Propiedades más importantes de los materiales cerámicos.

PROPIEDADES		
MECÁNICAS	TÉRMICAS	ELÉCTRICAS
Resistencia a la compresión	Expansión térmica	Conductividad eléctrica
Resistencia a la tensión	Conductividad térmica	Conductividad iónica
Resistencia a la ruptura transversal	Calor específico	Constante dieléctrica
Fragilidad	Resistencia al choque térmico	
Tenacidad		
Dureza Knoop o Vickers		
Módulo de Young		

En los materiales cerámicos se considera más la resistencia a la compresión que a la tensión. La característica dominante del comportamiento a tensión de los cerámicos es su susceptibilidad a la falla quebradiza. Algunos materiales cerámicos son resistentes, pero frágiles, es decir, después de cierto límite de resistencia, el material no requiere de mucha energía para propagar la grieta a través del mismo, mientras que la resistencia del material, propiamente dicho, es la fuerza requerida para iniciar la propagación de la grieta a través del material. La tenacidad es la medida de la resistencia a la tensión, en tanto que la dureza es la medida de la resistencia a la penetración por compresión. Más adelante, se describirán más en detalle algunas propiedades mecánicas y térmicas que de alguna manera se reflejan en los resultados de esta investigación.

**I.2. PROCESAMIENTO DE MATERIALES CERÁMICOS.** Las propiedades de un material dependen en gran medida del tipo de enlace atómico, que depende, a su vez, de la configuración electrónica de los átomos. En los materiales cerámicos la resistencia depende en gran medida, además, de los defectos producidos durante proceso de fabricación. La mayoría de los procesos cerámicos comienzan con la obtención de polvos finamente molidos para después obtener formas definidas mediante algún proceso de formado y de sinterizado en condiciones de alta temperatura, y finalmente alcanzar las propiedades deseadas. Las tolerancias en las dimensiones

de los cuerpos cerámicos ya densificados son muy pequeñas, por lo que se requiere dar un maquinado final y tener buen control de calidad.<sup>[12]</sup>

A continuación se describen las principales etapas de procesamiento cerámico.

**I.2.1. Procesamiento de polvos.** La naturaleza de la materia prima tiene el mayor efecto en las propiedades finales de los materiales cerámicos. Si la materia prima es en forma de polvos se debe de considerar y controlar cuidadosamente la pureza, distribución de tamaño de partícula, reactividad, forma polimórfica, disponibilidad y costo, entre otras consideraciones.

**Materia prima.** En la cerámica moderna se ha encontrado que los minerales naturales pueden ser refinados o que se pueden sintetizar nuevos componentes para obtener propiedades únicas. A estas cerámicas refinadas o nuevas se les llama cerámicas modernas o avanzadas que han cubierto muchas de las necesidades tecnológicas. Las cerámicas modernas incluyen óxidos cerámicos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , etc) y las cerámicas ferroeléctricas ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ , etc).

*Preparación de los polvos y su tamaño.* Para obtener las propiedades óptimas (alta densificación y microestructura) en aplicaciones específicas de los materiales se requiere el control del tamaño y la distribución de las partículas. Los materiales con alta resistencia requieren partículas muy finas ( $<1 \mu\text{m}$ ) para obtener una microestructura de grano fino; los refractarios generalmente requieren una distribución de tamaño de partícula bimodal o multimodal para que pueda tener partículas de cientos de micrones, los abrasivos deben estar disponibles en muchos tamaños dentro de un estrecho rango. Se han desarrollado muchas técnicas de síntesis de polvos para obtener las diferentes distribuciones requeridas. En la tabla I.2, se presentan diferentes técnicas de preparación de los polvos.

Tabla I 2. Técnicas para la obtención de polvos y su distribución de tamaños.

<b>Mecánicas</b>	<b>Químicas</b>	<b>Misceláneas</b>
- Cribado	- Precipitación	- Calcinación
- Arrastre	- Sol-gel	- Horno rotatorio
- Clasificación por aire	- Mezcla líquida	- Lecho fluidizado
- Molino de bolas	- Descomposición	- Síntesis por combustión
- Molienda por frotamiento	- Criosecado	- Spray-Dryer
- Molienda por vibración	- Secado en keroseno caliente	
- Turbomolienda	- Plasma	
- Molienda por fluido de energía	- Láser	
- Molino de martillos	- Hidrotérmico	
- Molino de rodillos		

*Pre-consolidación.* Para obtener un cuerpo terminado con propiedades uniformes y sin distorsión se requiere un compactado uniforme de partículas. Los polvos se compactan en las formas deseadas con las técnicas de prensado, colada de barbotinas, y moldeo por inyección, para después ligarlos más fuertemente ó densificarlos durante el quemado y sinterización subsecuente. La pre-consolidación es esencial para minimizar los defectos de fabricación. Un polvo que va a formarse por prensado, debe tener características de flujo libre, para que exista mejor acomodo de los aglomerados en el dado. Los polvos aglomerados producidos por el Spray-Dryer cumplen con las características de flujo libre: además de ser suaves y pueden ser deformados fácilmente.

**I.2.2. Procesos de formado.** En la tabla I 3, se presentan las principales técnicas de compactación usadas para materiales cerámicos.

La forma final y las tolerancias dimensionales no siempre se logran, y en muchos casos las dimensiones finales son obtenidas por desbaste de la superficie o por otras operaciones llevadas a cabo después de la densificación.

Tabla I.3. Técnicas de compactación usadas en materiales cerámicos.

<u>Prensado</u> Uniaxial Prensado newtoniano Prensado biaxial Isostático en frío Isostático en caliente Prensado en caliente	<u>Colada de Barbotinas</u> Colada por drenado Colada en sólido Colada a vacío Colada por presión Colada por centrífuga (Fugitive-mol casting) Colada de gel Deposición electroforética
<u>Colado en cinta</u> Doctor Blade De cascada (Waterfall)	<u>Formado plástico</u> Por extrusión Por laminado Moldeo por inyección Moldeo por compresión

**I.2.3. Densificación.** La densificación de un compacto pre-cerámico particulado técnicamente se llama sinterización. La sinterización es el proceso de remoción de los poros entre las partículas y/o aglomerados por lo que el compacto se encoge. Se puede decir también que la sinterización es el proceso de minimización o reducción de la superficie interna del sistema precursor al mínimo. Además de la eliminación de los poros, las partículas se unen y crecen. Dependiendo de la estructura del material del compactado existen dos teorías de sinterización.<sup>[13]</sup>

1. Teoría de Sinterización Viscosa - Los materiales amorfos sinterizan por flujo viscoso y los materiales cristalinos lo hacen por difusión. Los principios físicos utilizados para este tipo de sinterización son el balance de energía y la viscosidad del fluido.

**Balance de energía.** El balance de energía está dado por la energía ganada debido a la reducción del área superficial del cuerpo poroso. La energía ganada cuando ocurre la deformación es el producto de la energía superficial específica y el cambio en el área superficial. Cuando un cuerpo viscoso fluye, la energía se disipa y la velocidad de disipación es proporcional al cuadrado de la velocidad del encogimiento. La velocidad de deformación (o densificación) se puede encontrar por medio de las ecuaciones de velocidad del cambio en la energía superficial y la velocidad de la energía de disipación.

**Viscosidad del flujo.** La variable sobre la cual se tiene mayor control es la viscosidad, debido a su fuerte dependencia de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Vogel-Fucher:

$$\eta = \eta_0 \exp [A/(T-T_0)]$$

dónde:  $\eta_0$ , A y  $T_0$  = Constantes que dependen de la naturaleza del sistema; T = Temperatura

Para un estrecho rango de temperatura (50-100°C), la viscosidad se representa por la ecuación de Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp [Q/RT]$$

dónde: Q = Energía de activación del flujo viscoso

R = Constante universal de los gases

2. Teoría de Sinterización de Materiales Cristalinos - Al igual que en la sinterización viscosa, la fuerza motriz para la densificación de materiales cristalinos es la energía superficial, que a menudo es más alta comparada con la de los vidrios, pero igualmente poco dependiente de la temperatura y composición. El material tiende a moverse de las regiones de curvatura positiva (convexa) a las regiones de curvatura negativa (cóncava), lo que conduce a llenar los cuellos interparticulares. Un aspecto importante en el cual los materiales cristalinos y amorfos difieren es que el plano de contacto entre los cristales llamado límite de grano, el cual tiene una energía interfacial específica ( $\gamma_{gb}$ ). La energía existente en el límite de grano es menor que la energía ganada por eliminación de porosidad. Esta energía ( $\gamma_{gb}$ ) es parcialmente compensada por la energía invertida en la formación de cuellos entre los granos, por lo que los granos tienen una tendencia a crecer para reducir su energía mediante el decremento de su relación de la superficie respecto al volumen. La energía en el límite del grano dicta la forma de los poros, como se indica en la fig. II.1. Se requiere un balance de fuerzas para que la superficie de los granos se encuentre en el límite de grano en el ángulo dihedral  $\psi$

$$\psi = 2\cos^{-1}(\gamma_{sb}/2\gamma_{sv})$$

El poro se encogerá porque la superficie del grano es cóncava hacia el poro. La tensión creada por la curvatura produce una alta concentración de vacancias; así, los átomos tienden a difundirse

del límite de grano hacia la superficie del poro. Cuando muchos granos rodean un poro (el poro tiene un número de coordinación alto),  $\psi$  se preserva con las fuerzas en los límites de grano para tener curvatura positiva (fig II 1), por lo que el poro crecerá.

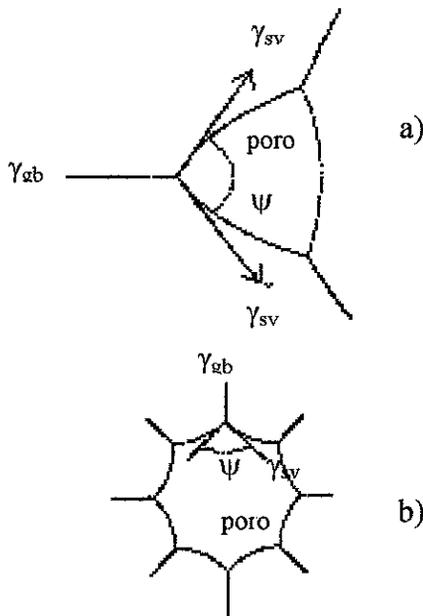


Figura I.1. Ángulo dihedral generado por las magnitudes relativas de la energía en los límites de grano ( $\gamma_{gb}$ ), y la energía de superficie sólido-vapor ( $\gamma_{sv}$ ). a) Poro formado por la unión de tres granos que se encogerá, y b) poro rodeado por muchos granos, que crecerá.

**Distribución de tamaño de partícula.** La distribución del tamaño de partícula es uno de los factores que hay que tomar en cuenta para la sinterización. Tin y Lin <sup>[14,15]</sup> propusieron un modelo de sinterización tomando en cuenta el efecto de la distribución del tamaño de partícula y el efecto del crecimiento de grano. El modelo predice una dependencia de la densificación con la amplitud de la distribución de tamaño de partícula. Antes de que ocurra el crecimiento de grano, la velocidad de densificación se incrementa y luego decrece cuando la amplitud de la distribución de tamaño de partícula del polvo original se incrementa. Después de que ocurre el crecimiento de grano, la velocidad de densificación decrece tanto como la amplitud de la distribución del tamaño de partícula en los polvos iniciales se incrementa.

El modelo fue probado sinterizando alúmina de alta pureza a 1500°C en aire a diferentes tiempos. Los polvos con una distribución angosta tienen una velocidad de sinterización baja antes de que ocurra el crecimiento de grano, pero una alta velocidad de densificación después de que el crecimiento de grano tuvo lugar. Finalmente se aplicó el criterio de la trayectoria del tamaño de

grano/densidad para revelar el efecto de la distribución del tamaño de partícula sobre el comportamiento de la sinterización, sugiriendo que es preferible una distribución estrecha.

**I.2.4. Maquinado final y control de calidad.** Algunas partes cerámicas pueden fabricarse con sus formas y dimensiones finales; sin embargo, frecuentemente se requiere maquinar la superficie para poder obtener las tolerancias dimensionales, una mejor superficie o remover las fallas superficiales. Obviamente, esta etapa del proceso incrementa significativamente el costo de fabricación del producto. El control de calidad en muchos materiales o productos es necesario mantenerlo a través de todo el procesamiento, y los materiales cerámicos no son la excepción. El grado de control de calidad se determina por los estados más críticos en la aplicación. Muchas aplicaciones críticas o exigentes pueden requerir ensayos destructivos, prueba de los lotes terminados o inspecciones no-destructivas

### **I.3. PROPIEDADES TÉRMICAS.**

Dada la gran variedad en la composición y estructuras de los materiales cerámicos, éstos presentan una amplitud notable en los valores de sus propiedades térmicas, en mucho mayor medida que otros materiales. Las relaciones de la estructura y las propiedades térmicas son en general complejas y objeto de continuos estudios, ya sea para predecir propiedades a partir de una estructura dada, como para lograr estructuras que garanticen ciertas propiedades que interesen para una aplicación determinada. Los resultados indican que los aspectos estructurales tienen una influencia considerable sobre las distintas propiedades, así como la posibilidad de un cálculo aditivo de estas últimas en base a la densidad y a la fracción másica de cada uno de los componentes.<sup>[16]</sup>

#### **I.3.1. Capacidad calorífica.**

La capacidad calorífica o “calor específico” se define como la energía requerida para aumentar la temperatura de la unidad de masa (gramo o mol) dada de un material en 1°C o (1°K) Producido el calentamiento, la energía cedida se expresa como el incremento de energía interna por grado de

temperatura en el intervalo  $\Delta T$  considerado. Para sólidos, el calor específico se mide a presión constante ( $C_p$ ), que es, a bajas temperaturas, prácticamente igual al calor específico a volumen constante ( $C_v$ ); a temperaturas elevadas puede diferir

### **I.3.2. Conductividad Térmica.**

La conductividad térmica  $k$  se define como la cantidad de energía que se transfiere en flujo estacionario, durante un tiempo  $t$ , en una dirección  $x$ , perpendicularmente a una superficie de área  $s$ , y para un gradiente de temperatura  $dT/dx$ . La conductividad térmica es una propiedad de gran importancia práctica, pues se requiere a veces que sea mínima (refractarios aislantes para hornos), y otras veces muy elevada (sustratos para circuitos electrónicos). Al mismo tiempo presenta dificultades en su determinación experimental pues los métodos existentes requieren equipamiento complejo, y en general no son comparables entre sí. Esto se debe a que los mecanismos de transferencia de energía son diferentes según el sistema usado para la medición, el intervalo de temperaturas, y el tipo de energía (es decir, su frecuencia). También influyen en gran medida el tamaño, forma de la muestra y los efectos de borde. Para la energía térmica de baja frecuencia y temperaturas no muy diferentes de la ambiental se utilizan los métodos de la placa caliente y del hilo caliente, sobre todo para materiales de construcción. Para materiales refractarios se usan hornos específicamente diseñados. Para muestras pequeñas y para energías de mayor frecuencia se usa el método de pulsos de láser.

La difusividad térmica  $\alpha$  es el coeficiente de la ecuación del flujo calorífico de Fourier que representa la distribución de la temperatura en función del tiempo en un sólido isótropo. Se trata de una magnitud similar al coeficiente de difusión, como se desprende de la similitud de las definiciones, y lleva las mismas unidades:  $m^2 \cdot s^{-1}$ . En efecto, desde el punto de vista matemático formal, la difusión relacionada con el transporte de materia es similar a la relacionada con el transporte de energía. Pero, la difusividad térmica disminuye al aumentar la temperatura. Su relación con la conductividad térmica está dada por la ecuación:

$$k = \alpha \cdot C_p \cdot \rho,$$

siendo  $\rho$ , la densidad. La determinación experimental de  $\alpha$  es relativamente más sencilla que la de  $k$ , debido a que esta última involucra flujos de calor difíciles de controlar, por eso a veces se calcula ésta a partir de la primera, siempre que la conductividad por radiación sea muy baja

Los materiales cerámicos en forma de polvos o fibras muestran una conductividad térmica mucho menor que los materiales consolidados. Dada la elevada proporción de aire entre las partículas o fibras, la conducción calorífica se hace a través del aire, por convección, pues, a diferencia del caso de la porosidad en forma de cavidades aisladas; en este caso la fase gaseosa es continua. La conductividad térmica depende, por lo tanto, del grado de compactación del material.

La efusividad térmica del material se define como:

$$e = \sqrt{k \cdot \rho \cdot C_p}$$

Este parámetro representa la impedancia térmica de la muestra ante el intercambio de calor. Es la cantidad relevante para determinar la rapidez de calentamiento o de enfriamiento de la superficie de la muestra.<sup>[17]</sup>

#### **I.4. PROPIEDADES MECÁNICAS.**

El conocimiento, la medición precisa, la predicción y la predeterminación de las propiedades de un material son absolutamente importantes para su utilización exitosa en aplicaciones específicas. Los materiales cerámicos presentan, en general, excelentes propiedades de resistencia a la temperatura y a los agentes químicos, así como propiedades ópticas y eléctricas muy interesantes<sup>[16]</sup>. Pero sus propiedades mecánicas han constituido una limitación en muchas de sus aplicaciones. A partir de la década de los 70, se han dedicado crecientes esfuerzos de investigación y desarrollo sobre este tema. Los primeros resultados de estos esfuerzos son los materiales cerámicos con resistencia superior a la de los mejores aceros. El tema constituye hoy en día un vasto cuerpo de conocimientos científicos y de desarrollo tecnológico, del que sólo se podrá dar aquí una visión panorámica de algunas propiedades relacionadas con este trabajo

### I.4.1. Tenacidad a la fractura.

La mecánica de fractura estudia el comportamiento mecánico de un material fisurado, y en base a ello establece normas de diseño, uso e inspección que deben seguirse para evitar la rotura catastrófica. Así, la fractomecánica busca calcular la resistencia mecánica de un componente o estructura en función del tamaño de las fisuras preexistentes y de los esfuerzos de todo tipo a que serán sometidos estando en servicio. Asimismo, la fractomecánica estudia el crecimiento de las fisuras por aplicación continua o intermitente de esfuerzos (fatiga).

En general, existen tres formas de aplicación de esfuerzos: a) tracción (tipo I), b) deslizamiento (tipo II) y c) corte (tipo III). Como los materiales cerámicos se rompen siempre por tracción, se define el factor de intensidad de tensiones crítico,  $K_{IC}$ , o tenacidad a la fractura. Esta es una propiedad intrínseca del material, y representa la resistencia que opone la estructura del mismo a la propagación de las fisuras. E. Mari<sup>[16]</sup> reporta en su libro valores representativos de  $K_{IC}$  a temperatura ambiente para alúmina sinterizada de 1.5-2.5  $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$  y Greil<sup>[18]</sup> reporta para compósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  valores de 5-8  $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$  y para  $\text{ZrO}_2$  estabilizada valores de 6-15  $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

Las mediciones de tenacidad a la fractura de sólidos frágiles por indentación han tenido una considerable atención en los últimos años.<sup>[19]</sup> La inherente simplicidad de esta técnica, los tamaños pequeños de muestra requeridos y lo fácil de la preparación del material, han hecho ampliamente popular esta técnica para la evaluación de la tenacidad a la fractura de los materiales cerámicos y vidrios. Esto involucra mediciones de:

- La longitud de las fracturas que emanan de las esquinas de la huella de indentación Vicker's.
- La carga de indentación aplicada.
- Propiedades del material, como módulo de elasticidad y relación de Poisson.

El principio de esta técnica está basado en los modelos de formación de la fractura popularmente referidos como fractura Palmqvist y fractura media. El primer sistema de fractura consiste de cuatro fracturas de forma semielíptica, mientras que la última consiste de dos fracturas de forma de media moneda perpendicular al plano de indentación como se muestra en la Figura I.2. La

complejidad del campo de esfuerzos asociado con tal indentación ha limitado el establecimiento de una guía generalizada para la evaluación de la tenacidad a la fractura por indentación, y naturalmente han surgido un gran número de fórmulas para calcular esta propiedad de los sólidos frágiles. También se encuentra en uso una tercera categoría de fórmulas referidas como curvas de ajustes aproximados que no están influenciadas por la naturaleza de las fracturas asociadas con una indentación. Todas las fórmulas para la evaluación de la tenacidad a la fractura de sólidos frágiles son consideradas en esencia como empíricas o semiempíricas. J Lankford <sup>[20]</sup> en su trabajo presenta una versión modificada de la relación de Evans y Charles <sup>[21]</sup>, esta versión modificada se expresa como:

$$[K_{IC}\Phi/Ha^{1/2}] [H/E\Phi]^{0.4} = 0.142 (c/a)^{-1.56}$$

donde: H = Dureza verdadera

E = Módulo de Young

$\Phi$  = Factor constante ( $\sim 3$ )

Esta relación representa marcadamente bien el comportamiento de aquellos materiales cuyas propiedades están en los siguientes rangos:  $43 \text{ GPa} \leq E \leq 407 \text{ GPa}$ ;  $0.24 \text{ GPa} \leq H \leq 72 \text{ GPa}$ ;  $0,5 \text{ MNm}^{-3/2} \leq K_{IC} \leq 13,5 \text{ MNm}^{-3/2}$ .

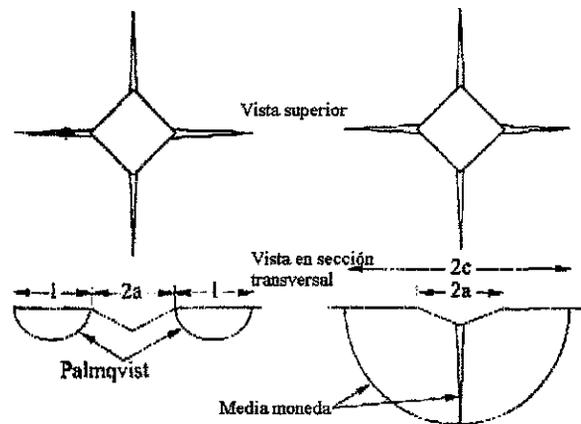


Figura I.2. Geometría de las fracturas de Palmqvist y de media moneda alrededor de la indentación Vicker's

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### I.4.2. Mecanismos de endurecimiento.

Un beneficio de gran importancia de la relación de la carga en el uso de cerámicos, es el incremento de la tenacidad<sup>[22]</sup>. De la ecuación fundamental del mecanismo de fractura

$$\sigma_f = K_{IC} / Y c^{1/2}$$

se puede ver que el incremento de la resistencia ( $\sigma_f$ ) requiere de alguna combinación de incrementos de tenacidad ( $K_{IC}$ ) y reducción del tamaño de las fracturas más grandes ( $c$ ). ( $Y$ ) es un factor adimensional en la ecuación de intensidad de esfuerzo. Constantemente se hacen grandes esfuerzos en el control de procesamiento desde la síntesis de las materias primas, formado y sinterizado, hasta el último acabado, para reducir el máximo tamaño de la grieta.

El continuo desarrollo de la obtención de polvos muy finos y el mejoramiento de las técnicas de procesamiento ofrecen mejoras progresivas para estos materiales. Sin embargo, hay límites de cómo se producen las grietas pequeñas en cerámicos prácticos. También, un cerámico con un tamaño de grieta pequeño usado cerca del límite de su resistencia a la fractura, está en peligro de fallar instantáneamente debido a la introducción de una fractura más grande por contacto con un material duro. El diseño y producción de microestructuras para incrementar la tenacidad tienen que llegar a ser quizás la principal meta de investigación en cerámicos estructurales. En la Tabla I 4. se muestra una clasificación general de mecanismos de endurecimiento en cerámicos. En la bibliografía se encuentra la descripción amplia de cada uno de estos mecanismos de endurecimiento [23-27], donde los mecanismos de endurecimiento en estos compósitos en particular son principalmente por desviación de grietas, microfracturamiento y transformación.

Tabla I.4. Clasificación de mecanismos de endurecimiento en cerámicos.

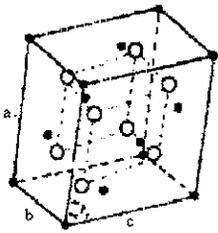
Mecanismo general	Detalles del mecanismo
Desviación de grietas	- Inclinar y virar fuera del plano de la grieta alrededor de granos y una segunda fase
Inclinación de grietas " <i>Crack bowing</i> "	- Inclinación en el plano de la grieta entre puntos de enclavamiento de la grieta y una segunda fase.
Ramificación de grietas	- La fractura puede subdividirse en dos o más fracturas paralelas
Apantallamiento del extremo de la grieta por actividad en la zona de proceso. " <i>Crack tip shielding by process zone activity</i> "	- Microfracturamiento - Endurecimiento por transformación - Cedencia Dúctil en la zona de proceso
Apantallamiento del extremo de la grieta por puenteo de la grieta. " <i>Crack tip shielding by crack Bridging</i> "	- " <i>Second-phase brittle fibers with partial debonding</i> " - puentes de granos por fricción y ligamento - Puente de ligamento dúctil por una segunda fase

## I.5. CIRCONIA $ZrO_2$ .

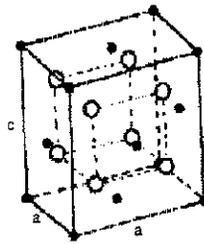
**I.5.1. Óxidos de circonio.** El principal óxido del circonio es la circonia ( $ZrO_2$ ) En el diagrama de fases circonio-oxígeno se encuentra que el oxígeno disuelto en el metal (la especie alfa) forma soluciones sólidas. El monóxido de circonio,  $ZrO$ , ha sido detectado espectroscópicamente en el Sol y las estrellas. Es un compuesto volátil e inestable. También se ha reportado la existencia de  $Zr_6O$  y  $Zr_3O$ . Estos óxidos tienen la propiedad de ser semiconductores. El dióxido de circonio,  $ZrO_2$ , se encuentra en el mineral Badeleyita, que también se conoce como Brezilite o Caldasite y se encuentra en la naturaleza contaminado con algo de zircón, sílice, óxidos de hierro, aluminio y titanio

**I.5.2. Cristalografía y transformaciones de fase.** La circonia pura tiene una estructura de fluorita distorsionada. La celda unitaria de la fluorita muestra un empaquetamiento cúbico centrado en las caras, donde se encuentran los cationes. Un detalle notable es el gran hueco ubicado en el centro de la celda unitaria. La circonia presenta el fenómeno del polimorfismo. Las formas polimórficas de la circonia son: monoclinica, tetragonal y cúbica, aunque también se reporta la existencia de una fase ortorrómbica a una presión muy elevada.

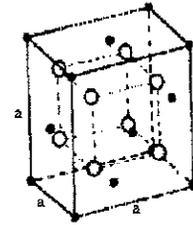
- **CIRCONIA MONOCLÍNICA.** La fase estable de la circonia y la Badeleyita es la monoclinica. Estable a temperatura ambiente y hasta temperaturas cercanas a 1000°C, presenta el arreglo de iones  $Zr^{+4}$  en coordinación con siete iones oxígeno que conforman dos planos, uno de los cuales presenta una forma muy parecida a un tetraedro con un ángulo de 143.3° y la estructura de los iones oxígeno no es plana sino que hay una distorsión ( Fig I 3a ).



a)



b)



c)

Figura I 3. Estructuras de la circonia. monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>) a), tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) y cúbica (c-ZrO<sub>2</sub>) c)

- **CIRCONIA TETRAGONAL.** Esta fase es estable a temperaturas desde 1000°C a 2370°C. El arreglo de esta estructura muestra iones de  $Zr^{+4}$  coordinados con ocho iones oxígeno teniendo distorsión en la estructura debido a que cuatro oxígenos se encuentran en la forma de un tetraedro achatado y los otros cuatro a la manera de un tetraedro alargado (Fig. I 3b ).
- **CIRCONIA CÚBICA** Esta fase existe desde la temperatura de 2370°C hasta 2680°C (temperatura de fusión). En la fase cúbica los iones  $Zr^{+4}$  presentan ocho uniones simétricas con iones oxígeno que están distribuidos en dos tetraedros iguales (Fig. I.3c)
- **CIRCONIA ORTORRÓMBICA.** Esta fase se obtiene a una temperatura de 1000°C y a una presión de 15 GPa hasta 25 GPa , no es común en los materiales cerámicos.

**Transformación de fases de la circonia.** La circonia pura (no estabilizada) no puede ser utilizada para aplicaciones a altas temperaturas por las transformaciones de fase que presenta. A temperatura ambiente la fase estable de la circonia es la monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ), que a  $1170^\circ\text{C}$  se transforma en la fase tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ), mediante una transformación de tipo martensítico que involucra un cambio de volumen de alrededor de 4 %. Esto es desastroso para mantener la estructura de un material. A  $2370^\circ\text{C}$  la circonia tetragonal cambia a la fase cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ ) y, finalmente, funde a  $2680^\circ\text{C}$ . La transformación  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  no es simplemente martensítica, como la describen Kaufman y Cohen(1958)<sup>[29]</sup>, sino que también es esencial la interacción gas (aire, agua) - superficie de la  $t\text{-ZrO}_2$ , donde se genera la nucleación que se propaga al interior del sólido durante el envejecimiento. La nucleación se impide con el calentamiento al vacío y también por recubrimiento o dopado de la superficie de la  $t\text{-ZrO}_2$ .

**I.5.3. Estabilización de la circonia.** La transición de la fase monoclinica a la tetragonal conlleva un gran cambio de volumen (aprox. 3 ó 4%); debido a esto, los cuerpos hechos con circonia pura se fracturan. La curva de expansión térmica de la circonia pura se muestra en la Figura I.4

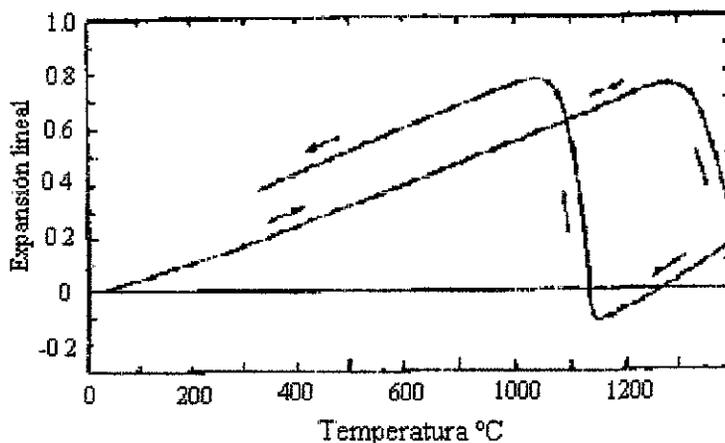


Figura I.4. Curva de expansión térmica de la circonia.

La transición de fase a  $1000^\circ\text{C}$  se debe evitar para poder usar la circonia como un material cerámico. La adición de óxidos estabilizadores a la circonia ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y tierras raras, como el Ce, Tb, Dy y Ho, así como Al y Sc) modifican sensiblemente su microestructura y, por lo tanto, sus propiedades mecánicas y térmicas. Esto conduce a la formación de una solución

sólida cúbica o tetragonal, que es meta-estable a temperatura ambiente, lo que permite preparar circonia estabilizada que es un material con un mayor valor agregado por su resistencia a la fractura, resistencia a la tensión y dureza. La fórmula química general del sistema de la circonia estabilizada es:  $ZrO_2-RO$  ó  $Zr-R_2O_3$ . Estos óxidos se pueden agregar en cantidades variables, logrando una estabilización parcial o total.

Garvie (1972)<sup>1</sup> propuso que, de acuerdo a varios factores que controlan el intervalo de solubilidad en los sistemas aleados (Hume - Rothery), el óxido estabilizador utilizado debía de contener un catión, con un radio iónico del mismo orden de magnitud que el ión  $Zr^{+4}$ , y ser soluble en la circonia, y presentar la fase cúbica como fase estable. Dentro de los óxidos más utilizados e investigados inicialmente se encuentran los óxidos  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  y posteriormente  $CeO_2$  que asegura mayor estabilidad de la fase tetragonal o cúbica.

El óxido estabilizador reduce las temperaturas de transformación de la circonia dopada y, dependiendo de la cantidad de dopante adicionado, se puede tener una circonia totalmente estabilizada si contiene la cantidad de dopante necesaria para estar constituida por una sola fase tetragonal o cúbica, o parcialmente estabilizada si la cantidad de dopante adicionada es insuficiente para mantener toda la estructura en la fase tetragonal o cúbica. Esto resulta en una mezcla de fases que puede estar formada por soluciones sólidas monoclinica y tetragonal/cúbica, o bien, dependiendo de las condiciones de procesamiento, del tamaño partícula, del tipo de dopante adicionado y del tratamiento térmico durante o posterior a la sinterización, puede contener también la fase tetragonal metaestable. Se encontró que generalmente una circonia totalmente estabilizada en fase cúbica tenía malas propiedades mecánicas, y que las propiedades de la circonia parcialmente estabilizada varían de acuerdo al grado y a la proporción de fases presentes. De esta forma, los materiales cerámicos de circonia tomaron gran interés para los investigadores ya que, dependiendo de los factores mencionados, se puede “diseñar” la estructura o mezcla de fases resultantes, lo cual es determinante en las propiedades finales del producto y, por lo tanto, del tipo de aplicación particular, para la cual es adecuado este producto. La circonia es, por tanto, uno de los materiales en los que puede ser aplicado el concepto de “diseño de materiales de acuerdo al diseño y control de la microestructura” y, por lo tanto, de las propiedades del producto final. Por su parte, Lange (1982)<sup>[30]</sup> y Green (1989)<sup>[31]</sup> consideraron

que la adición de óxidos estabilizantes reduce la fuerza motriz para la transformación:  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ , reteniendo las partículas de circonia como fase tetragonal, deteniendo su transformación en  $m\text{-ZrO}_2$ .

De lo anterior se deduce la importancia de conocer el tipo y proporción de las fases presentes en un material de circonia, para poder entender y predecir sus propiedades y los mecanismos que se combinan para tenerlas. Estos pueden ser, por ejemplo, el desarrollo de microfracturas alrededor de las fronteras de grano, originadas cuando los granos no-estabilizados se transformaron de la fase tetragonal a la fase monoclinica durante el enfriamiento. Estas microfracturas actúan como sumidero de esfuerzos haciendo más resistente al material. Otro mecanismo importante es el endurecimiento por transformación de los materiales de circonia que contienen fase tetragonal metaestable, en los que la energía del esfuerzo es utilizada por el material para la transformación  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  de los granos presentes de la fase tetragonal.

Los principales diagramas de estado,  $\text{ZrO}_2$  – Óxido estabilizante más utilizados en la práctica son los sistemas:  $\text{ZrO}_2$  -CaO,  $\text{ZrO}_2$  -MgO y  $\text{ZrO}_2$  - $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A continuación se describe el diagrama de estado del sistema  $\text{ZrO}_2$  - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , por ser el directamente involucrado en el presente trabajo.

SISTEMA  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . El diagrama de Scott es el más acertado para propósitos de procesamiento cerámico<sup>[31]</sup>. El principal desacuerdo en todos los diagramas propuestos estriba en la temperatura eutectoide. Para propósitos de fabricación, en la Figura I.5 se muestra la parte rica en circonia y temperaturas por arriba de 1300°C.

Hay dos diferencias esenciales entre este sistema y los de  $\text{ZrO}_2$ -CaO y  $\text{ZrO}_2$ -MgO en términos de cerámicos reforzados por transformación. En primer lugar, el intervalo extenso de la solución sólida tetragonal es más grande en el sistema basado en itria, y en segundo lugar, la temperatura de la transformación tetragonal a monoclinica es más baja. Los cerámicos comerciales endurecidos por transformación son generalmente producidos dentro del rango de composición 2.5 a 3.5 % mol (~3 a 6 % peso) de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , y sinterizados entre 1400° a 1500°C seguido de un enfriamiento rápido. Este método de tratamiento térmico forma los cerámicos conocidos como TZP. Los materiales precipitados PSZ también se producen en el rango de composición 3 a 6

%mol (~5 a 10% peso) de  $Y_2O_3$ . J. Tartaj et al (1997)<sup>[33]</sup> prepararon por el método sol-gel precursores amorfos de Y-IZP (3% mol de  $Y_2O_3$ ) sembrados con 10% en peso de partículas nanométricas de Y-TZP, encontrando que las partículas disminuían considerablemente la temperatura de cristalización de la solución sólida, mediante nucleación y crecimiento epitaxial. La solución sólida completa fue formada dentro de un rango de temperatura de 320-350°C en aire y durante 20 h. El incremento en la cristalización fue aproximadamente de un orden de magnitud comparado con la no sembrada y la energía de activación para la cristalización fue razonablemente disminuida de 184 KJ/mol a 119 KJ/mol

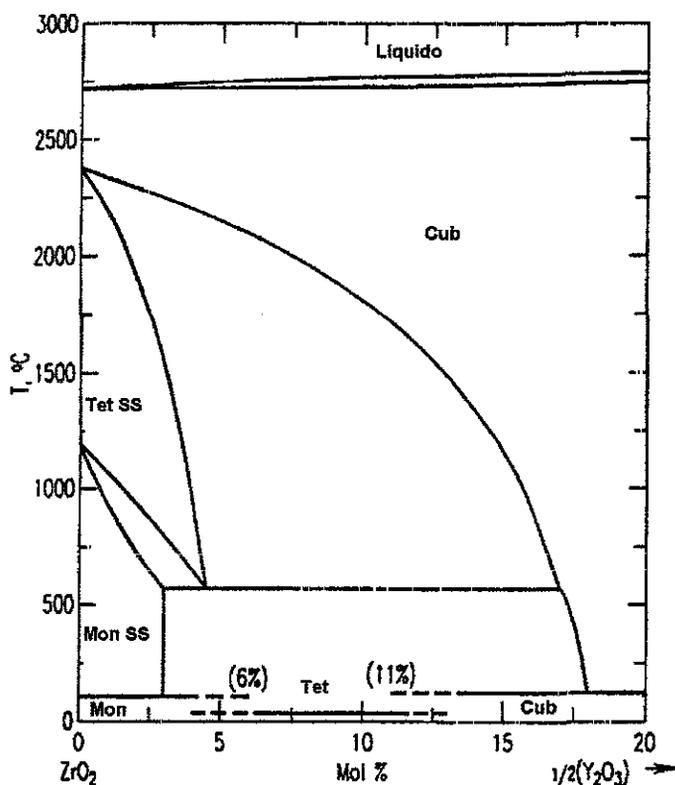


Figura I.5. Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . Mon SS = monoclinica- $ZrO_2$ , Tet SS = tetragonal- $ZrO_2$  y Cub = cúbica- $ZrO_2$ . (Scott, 1975)<sup>[32]</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### I.5.4. Comportamiento mecánico-microestructural de materiales de circonia estabilizada.

Existen varios tipos de microestructuras que se pueden utilizar como una base para cerámicos endurecidos con circonia (ZTC). Claussen (1984)<sup>[34]</sup> los clasificó como se observa en la Figura I.6.

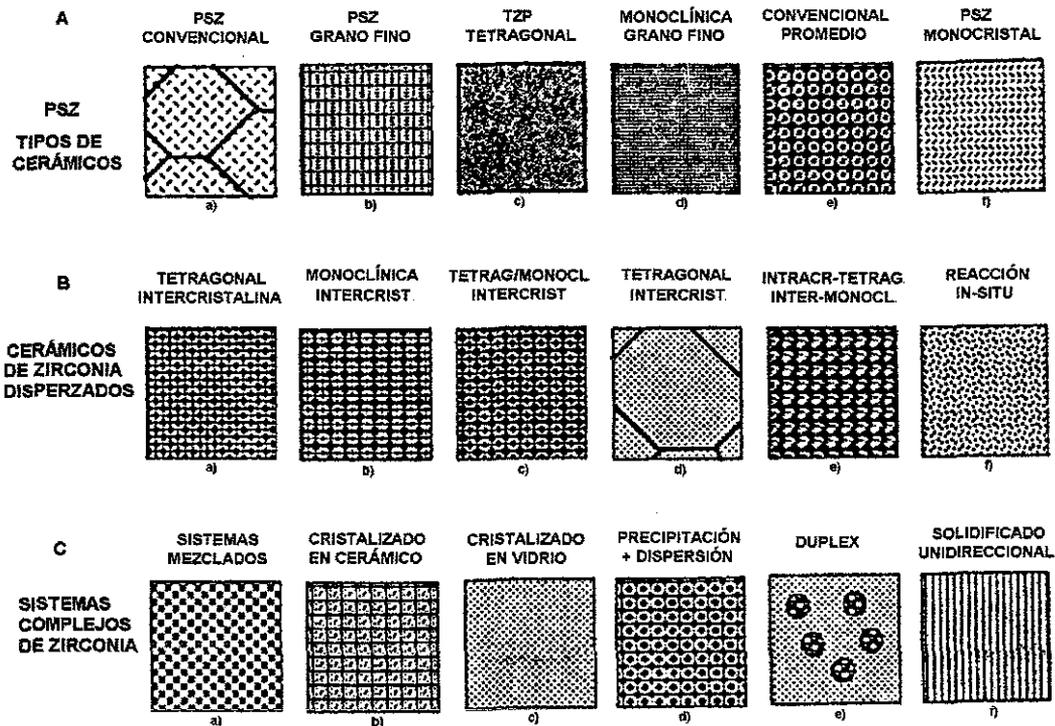


Figura I.6. Clasificación de microestructuras ZTC propuestas por Claussen.<sup>[34]</sup>

Las diferentes microestructuras ZTC, están agrupadas esquemáticamente en tres clases. La característica común de los cerámicos del grupo A, basados en sistemas de circonia estabilizada parcialmente (PSZ), en que la circonia forma la matriz con el estabilizador o aditivo de aleación de fase minoritaria. Este grupo puede ser subdividido en dos subgrupos principales, de acuerdo a la forma y distribución de la fase tetragonal metaestable. Un subgrupo tiene la fase tetragonal como una fase precipitada dentro de una matriz de circonia estabilizada en la fase cúbica. Generalmente, estos materiales contienen como aditivos de estabilización  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , y son referidos como PSZ (Fig. I.6Aa, b) y considerados como cerámicos de grano grueso (30-60  $\mu\text{m}$ ). El segundo subgrupo tiene la fase tetragonal metaestable como granos pequeños (0.5-5  $\mu\text{m}$ )

dentro del cuerpo fabricado. La fase puede ser sólo tetragonal o contener fase cúbica, este material es referido como circonia tetragonal policristalina (TZP, Fig. I.6Ac,e). Otra clase de los materiales PSZ son los monocristales que tienen microestructuras similares a los PSZ de grano grueso, pero son manufacturados desde el estado de fusión (Fig. I.6f) <sup>[31]</sup>

La circonia pura o TZP puede ser usada como uno de los componentes de un material compuesto, y esto se clasifica como grupo B; estos compuestos son cerámicos que contienen  $ZrO_2$  pura o TZP como fase dispersa (ZDC). Un ejemplo de este grupo es el compuesto  $Al_2O_3-ZrO_2$  (Zirconia-Toughened Alumina, ZTA) Los compósitos formados en este trabajo son del tipo tetragonal intercrystalino (Fig. I.6Ba) El grupo C es un grupo misceláneo conteniendo aquellas microestructuras no contenidas en los grupos A o B. Son sistemas complejos.

***Fabricación de circonia tetragonal policristalina TZP.*** Los polvos iniciales generalmente son coprecipitados (por ejemplo circonia más el aditivo) en un rango de tamaño de 10 a 200 nm y una concentración del aditivo de 1.5 a 3.5% mol de  $Y_2O_3$ . Los polvos coprecipitados aseguran un mezclado más favorable de los óxidos, tanto soluto (itria) como solvente (circonia). El quemado/sinterizado de los cuerpos formados con estos polvos se lleva a cabo a 1300-1450°C en el campo de la fase tetragonal de acuerdo al diagrama de equilibrio (Fig. I.5). El tamaño de grano final generalmente se encuentra en el rango de 0.5-2.0  $\mu m$ , y dependerá del tiempo y temperatura de quemado y de la composición. El tamaño de grano tetragonal crítico dentro del compacto dependerá del contenido de aditivo y de la densidad del compacto. Los cuerpos sinterizados a temperaturas bajas (1400°C) presentan una estructura fina, pero la densidad es baja. Un tratamiento de prensado isostático en caliente (HIP) a 1600°C por un corto tiempo hace que se incremente la densidad hasta cerca de la teórica sin tener un mayor crecimiento de grano, y, por lo tanto, se tiene una mayor resistencia y confiabilidad.

Se ha observado una máxima resistencia para una composición de 3% mol  $Y_2O_3$ , con un decremento brusco para mayor contenido de itria y menos de 2% mol. <sup>[35,36]</sup> El incremento en la resistencia con HIP se asocia con un incremento en la densidad y una reducción de los defectos. La tenacidad a la fractura está relacionada con el tamaño de grano. Otros factores que afectan la estabilidad de estos materiales y, por lo tanto, las propiedades mecánicas son: la humedad, los

esfuerzos internos resultado de la expansión térmica anisotrópica y la variación del contenido de  $Y_2O_3$  de los granos en los polvos originales y los granos sinterizados.

## I.6. ALÚMINA $Al_2O_3$

**Propiedades de la alúmina y sus fases precursoras.** Las propiedades de la alúmina, así como las de la circonia, además de las condiciones de procesamiento y morfología, dependen de la estructura o arreglo atómico en las celdas unitarias. Las coordinaciones más comunes del aluminio en la alúmina son 4 y 6, dando origen a las formas tetraédricas y octaédricas, respectivamente. En diferentes casos, en función de las condiciones de la génesis de los hidróxidos de aluminio precursores y/o del tratamiento térmico de deshidroxilación de los mismos, la proporción de las formas tetraédricas y octaédricas varía, mientras no se alcance la estructura termodinámica estable de equilibrio, la alfa alúmina, cuyo arreglo es solamente octaédrico. Esto crea cierta tensión en las redes cristalinas de las formas metaestables de transición de la alúmina, por lo que siempre existe una población de hidroxilos que compensan esa distorsión hasta alrededor de los  $1000^\circ C$ . Por otra parte, el arreglo a nivel de grano o textura de las diferentes fases precursoras y de transición de la alúmina determina las propiedades mecánicas de la alúmina.

**I.6.1. Hidróxidos y Oxi-hidróxidos de aluminio.** Los hidróxidos (HA) y oxihidróxidos de aluminio (OHA), son generalmente las sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de alúminas metalúrgicas, cerámicas y activadas de transición con alto valor agregado. Tanto los HA, como los OHA tienen la característica de que son derivados de aluminio, libres de aniones y/o cationes de sus compuestos químicos precursores. Existen diferentes nomenclaturas de los hidróxidos de aluminio: a) Americana (ALCOA, 1950), b) Británica (1952) y c) mineralógica (1958)<sup>[37]</sup>.

La nomenclatura más utilizada de los hidróxidos de aluminio en la literatura científica es la mineralógica. Los hidróxidos de aluminio de fórmula general  $Al_2O_3 \cdot x H_2O$ , donde  $2 > x > 1$  se definen como compuestos boehmíticos mal o poco cristalizados y se conocen con el nombre

genérico de pseudoboehmita, boehmita gelatinosa, boehmita microcristalina o boehmita fibrosa. La distancia interplanar en la dirección  $[0,2,0]$  en la pseudoboehmita es de  $6.7 \text{ \AA}$ , en comparación con  $6.12 \text{ \AA}$  de la boehmita bien cristalizada<sup>[38]</sup>. La pseudoboehmita, a diferencia de los trihidróxidos, Gibbsita y Bayerita, y de los monohidróxidos, Boehmita y Diásporo, tiene una superficie de más de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que los demás esta es de solo unos cuantos  $\text{m}^2/\text{g}$ . Los precipitados de HA y de OHA pueden estar constituidos hasta por tres fases: amorfa, coloidal y cristalina<sup>[39]</sup>. Esto puede explicar muchos resultados de obtención de OHA aparentemente obtenidos en las mismas condiciones pero que presentan diferentes fases en diferentes proporciones, y, como veremos enseguida, cada fase se transforma térmicamente en una secuencia determinada

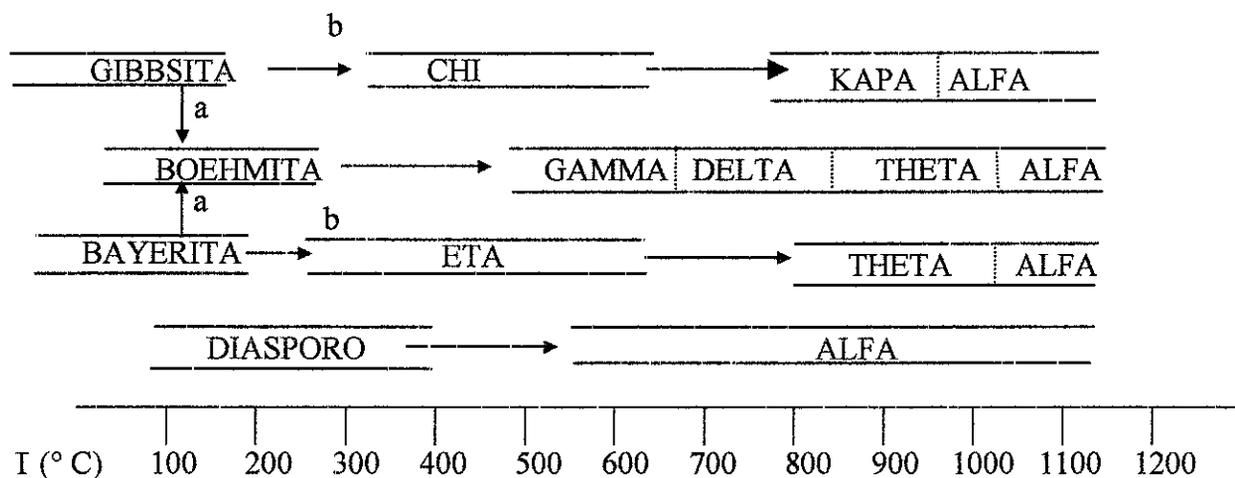
**I.6.2. Transformaciones Térmicas de Hidróxidos y Óxidos de aluminio.** Cada fase precursora de la alúmina (gibbsita, boehmita, bayerita, diásporo), al ser calentada gradualmente hasta temperaturas elevadas ( $1000 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), se transforma en una serie de fases intermedias metaestables o de transición de óxidos de aluminio, como se presenta en la Tabla I.6. De acuerdo con dicha tabla, se espera que favoreciendo predominantemente la formación de cristales finos o gruesos y acondicionando atmósferas secas o húmedas, se obtenga alúmina eta o alúmina gamma respectivamente dentro de un amplio margen a partir de la fase bayerítica. En el caso de la secuencia de la transformación térmica de la boehmita hasta alfa alúmina, un caso especial lo constituye la pseudoboehmita que también sigue la secuencia de transformaciones térmicas de la boehmita pero presenta características texturales muy diferentes a las de la boehmita bien cristalizada. Por ejemplo: el tamaño del cristal es mucho menor, la superficie específica está muy desarrollada, así como la porosidad es mayor. Esto trae como consecuencia, entre otras cosas, que el intervalo de temperaturas en la que se presentan las fases transformadas de la boehmita se modifiquen en función de las características texturales señaladas y las condiciones en que tienen lugar dichas transformaciones.

Las temperaturas de las transformaciones de las fases de alúmina y sus fases precursoras pueden variar en función del tamaño del grano, grado de cristalinidad, temperatura de calentamiento y de la presencia o ausencia de microporosidad en la fase precursora. Así, la boehmita bien cristalizada tiene un tamaño de grano de  $500 \text{ \AA}$  de diámetro, mientras que la pseudoboehmita lo

tiene de 50 Å. Esto trae consigo que al no tener la boehmita microporosidad y que la pseudoboehmita si la tiene, a la primera se le dificulta más la eliminación (deshidroxilación) de agua, por lo que, comparativamente con la pseudoboehmita, requiere de mayor temperatura para ello<sup>[40]</sup>. En lo que respecta a la transformación térmica de las fases de los trihidróxidos, Gibbsita y Bayerita, éstas siguen sus respectivos patrones de transformación en función del tamaño de la partícula y de la humedad (ver Tabla I.5). Por lo que respecta a la Bayerita, para que ésta se transforme en alúmina eta, se requiere que sea de granulometría fina<sup>[41]</sup> y de que haya un medio seco durante la deshidroxilación, lo que se puede lograr llevándola a cabo en corriente de un gas seco ó al vacío. En caso contrario (tamaño de partícula  $> 0 = 10$  Å), se favorece la formación de la fase boehmítica que genera la fase de alúmina gamma en lugar de la eta. En el caso de que hayan cristalitas de granulometría intermedios, es decir  $10 < \text{tamaño del cristal} < 100$  micrones se debe esperar como producto resultante de la deshidroxilación, una mezcla de alúmina eta y alúmina gamma.

Tabla I.5. Series de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición de la alúmina. (McLeod C. T.; 1985).<sup>[41]</sup>

CONDICIONES	CONDICIONES QUE FAVORECEN LA VÍA "a".	CONDICIONES QUE FAVORECEN LA VÍA "b".
Presión	1 atm.	1 atm.
Atmósfera	Aire húmedo	Aire seco
Vel. de calentamiento	1° C/ min.	1° C/ min.
Tamaño de partícula	100 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$



Nota: Las áreas comprendidas dentro de los cuadros indican los intervalos de estabilidad relativa de las fases de transición de la alúmina

No obstante que los esquemas de transformaciones térmicas de las fases precursoras de trihidratos en la Tabla I.5, son los que comúnmente se encuentran en la literatura, también se sabe que la gibbsita, por ejemplo, puede transformarse, aunque sea parcialmente, en boehmita<sup>[42]</sup>. Tales transformaciones tienen lugar en condiciones hidrotérmicas dentro de los cristalitas gibbsíticos con bajas presiones de vapor de agua. Sabemos que, además de estas series de transformaciones térmicas de los HA y OHA, existen otras diferentes. Por ejemplo: Krivoruchko, et al. (1983)<sup>[43]</sup> señalan que la alúmina eta se forma a partir de la pseudoboehmita compuesta de fibrillas finas formadas al crecer juntas dos agujas de boehmita con un espesor de 4-5  $\mu\text{m}$ , lo que se logra con un tiempo de envejecimiento del precipitado de HA amorfo de 6 horas en autoclave a 200 °C.

Por otra parte el envejecimiento de los HA a 12 horas conduce a la formación de boehmita compuesta de plaquetas de 20-200 nm de espesor mientras que, tiempos de envejecimiento de 24-48 horas favorecen la formación de plaquetas de boehmita acicular que crecen juntas en la dirección [020]. En estos últimos casos, la fase deshidroxilada que se obtiene térmicamente es la alúmina gamma. De esta forma, se puso de manifiesto que las propiedades estructurales de la alúmina activada dependen también del carácter de agregación de los granos de boehmita de su forma y distribución del tamaño, es decir, de la morfología cristalina de la boehmita. Además la composición atómica de los hidróxidos de aluminio iniciales, el carácter de agregación y las condiciones del tratamiento térmico, resultan ser factores determinantes de la estructura y distribución atómica de los óxidos de Al(III). Por lo tanto, es necesario controlar la morfología y las otras características determinantes de los precursores de los óxidos de M(III) activos, no solo para el control de su textura sino para conformar el ordenamiento aniónico que modifica la acción catalítica de la alúmina activada<sup>[43]</sup>.

**I.6.3. Pseudomorfismo de las Transformaciones (oxi-hidróxidos de Al(III)  $\rightarrow$  Alúmina Activada de las fases de transición de la alúmina).** En muchos casos en las transformaciones fase precursora  $\rightarrow$  fase resultante no se observa variación sustancial de la textura de las partículas secundarias, es decir, el tamaño de las partículas primarias y el carácter de su empaquetamiento en las partículas secundarias, al suceder el cambio de fase, prácticamente no se modifican. A este

fenómeno se le denomina "pseudomorfismo", mediante el cual la fase activada (deshidroxilada) "hereda" la textura de la fase precursora del (oxi) - hidróxido de aluminio (III)<sup>[44]</sup>.

#### I.6.4. Estructura de las fases de boehmita, pseudoboehmita, $\alpha$ -alúmina y fases intermedias.

**Boehmita.** La estructura de la Boehmita (Figura II 7), consiste de capas dobles en las cuales los iones oxígeno forman un empaquetamiento cúbico. Estas capas están compuestas de cadenas formadas por moléculas dobles de AlOOH que se extienden en la dirección del eje a<sup>[45-47]</sup> Los iones hidroxilo de una capa doble están localizados sobre la depresión entre iones OH en las capas adyacentes. Las dobles capas están unidas por puentes de hidrogeno entre iones hidroxilo y planos vecinos. La distancia promedio O-O de los puentes de hidrógeno es 0.27 nm.

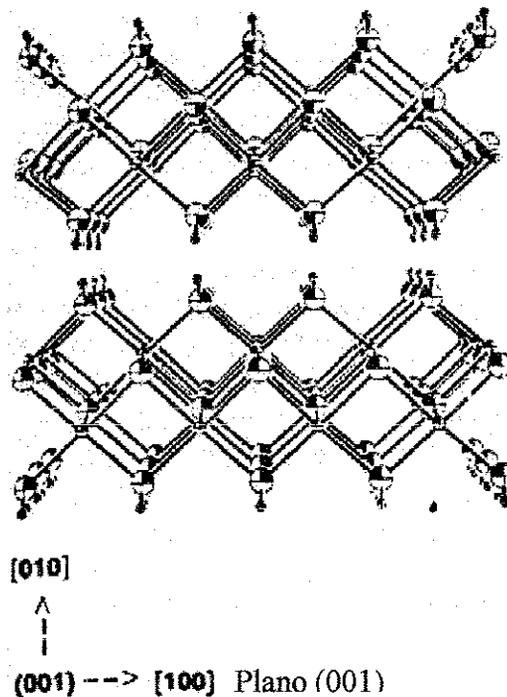


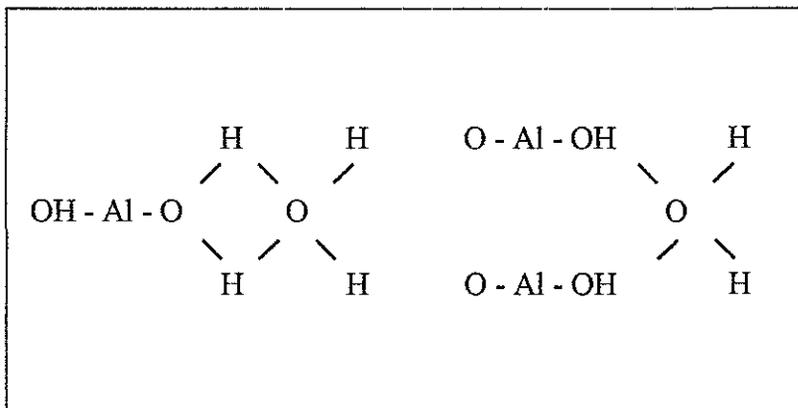
Figura I.7. Estructura de boehmita.

**Pseudoboehmita.** En la literatura se encuentra una divergencia significativa en la interpretación de esta fase, tanto química, estructural y termodinámicamente. Generalmente, se le conoce como un precipitado gelatinoso que tiene lugar por un proceso topoquímico en fase sólida o por

interacciones sólido/soluto en distancias cortas de transporte, debido a la estructura microporosa del gel.

Los geles en general son estructural y composicionalmente heterogéneos; las áreas ordenadas a largo alcance pueden estar embebidas en una matriz amorfa. La pseudoboehmita generalmente contiene más de 15% en peso de agua correspondiente a la composición  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

El agua adsorbida en la superficie de una partícula está ligada por puentes de hidrogeno o dipolos. El tipo y fuerza del enlace está determinado por la configuración estructural del sitio de adsorción, como se muestra químicamente abajo:



La distribución de la primera capa de agua quimisorbida es significativa debido al tamaño de partícula del oxi-hidróxido gelatinoso, con tamaño ideal de 10 nm. Otra consecuencia del tamaño pequeño de partícula (el cual puede ser equivalente a sólo unas pocas capas ( $\text{AlOOH}$ ) en las direcciones cortas de cristalitas aciculares) y la gran relación superficie-masa, es que la superficie de la partícula puede estar unida por puentes de hidrógeno de agua quimisorbida ( $\text{HO-Al-O} \dots \text{H-O-H} \dots \{\text{O-Al-OH}\}_n$ )

**Gamma y Delta Alúmina** - La estructura de la gamma alúmina es del tipo espinela, pero está deformada tetragonalmente más que la red de la fase eta alúmina<sup>[48, 49]</sup> reporta valores para los parámetros de red de  $a_0 = 0.796$  nm,  $c_0 = 2.342$  nm. Lippens y Steggerda, (1970)<sup>[50]</sup> han concluido que la formación del triple bloque de espinela requiere un rearrreglo estructural en una dirección

que cruce el mayor sistema de poros en bayerita deshidratada, y es perpendicular a la dimensión corta de las partículas de boehmita gelatinosa.

**Theta Alúmina.** En la theta alúmina preparada a partir de boehmita los iones aluminio se encuentran casi en coordinación octaédrica.<sup>[4]</sup> Sin embargo, Saalfeld<sup>[51]</sup> asume que los iones Al ocupan preferentemente sitios tetraédricos. La theta alúmina es semejante a la estructura de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual crece como un cristal simple y grande. Saalfeld<sup>[51]</sup> interpretó datos de polvos de theta alúmina en base a la estructura de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y calculó una celda monoclinica teniendo las constantes  $a_0 = 1.124$  nm,  $b_0 = 0.572$  nm,  $c_0 = 1.174$  nm y  $\beta = 103^\circ 20'$ .

La estructura de esta fase es una red de espinela deformada y puede ser considerada como intermedia entre el empaquetamiento cúbico de las alúminas de transición de baja temperatura y el empaquetamiento hexagonal del corindón.

**Corindón o  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** El corindón cristaliza en el sistema hexagonal-romboédrico. Esta estructura ha sido estudiada desde 1925 y más tarde en 1979 por Cox et al.<sup>[52]</sup> La estructura del corindón se puede considerar como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno formando capas paralelas al plano (0001). El radio iónico O<sup>2-</sup> es 1.35 Å con intersticios entre las capas con un radio de 0.54 Å; cada ion Al<sup>3+</sup> está coordinado octaédricamente por seis iones oxígeno, sólo dos terceras partes de los intersticios octaédricos son ocupados por iones Al<sup>3+</sup> para mantener el balance de cargas. Así pues, la red consiste aproximadamente de capas alternantes de iones oxígeno y aluminio, como se observa en la Figura I.8.

Tres diferentes arreglos de las capas de aluminio son posibles dependiendo de la posición de los sitios vacantes. Llamando a las capas de oxígeno A y B, y a las capas de aluminio a, b y c, la secuencia completa de apilamiento de las capas es: A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A. Esto sólo se reproduce después de la sexta capa de oxígeno o después de que la secuencia a-b-c se repite dos veces. La densidad teórica calculada usando los parámetros de red es de 3.9851 g/cm<sup>3</sup>.

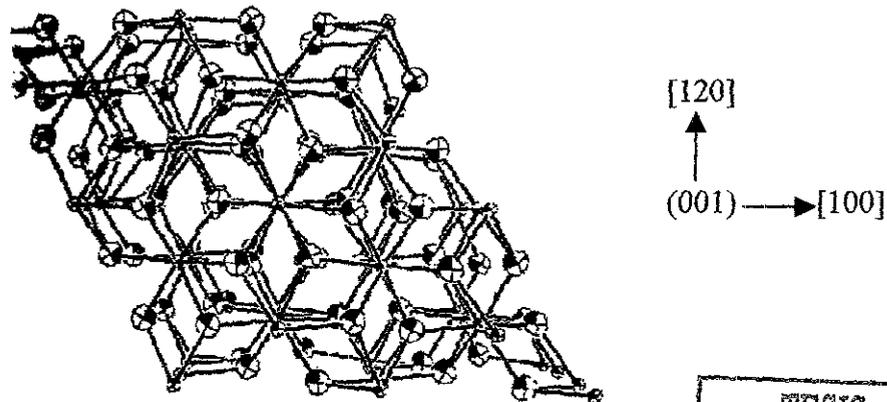


Figura 1.8 Estructura del corindón.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 1.6.5. Influencia de la adición de semillas de $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre la transformación

$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la sinterización de la alúmina.

La  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede obtener a partir de diferentes rutas de procesamiento como se mostró anteriormente. Particularmente cuando se parte de boehmita o pseudoboehmita, se necesita una temperatura de aproximadamente  $1200^\circ\text{C}$ , ya que la etapa final de transformación  $\theta \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  implica un proceso de tipo reconstructivo con una considerable barrera de activación. Para iniciar la transformación se necesita suministrar al sistema suficiente energía para exceder la barrera de nucleación. Después de la nucleación la transformación ocurre rápidamente mediante crecimiento.<sup>[53]</sup> El paso de nucleación puede ser eliminado por la adición de núcleos al sistema. En el proceso de consolidación (sinterización) de la alúmina a partir tanto de polvos de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  como de xerogeles de fases precursoras de alúmina, se tiene el problema de la formación de la estructura porosa vermicular, característica de la alúmina, que no desaparece inclusive por arriba de los  $1600^\circ\text{C}$ , originando bajas densificaciones durante la sinterización. Controlar la etapa de nucleación reduciendo la temperatura de transformación resulta fundamental para obtener estructuras adecuadas. Esto se puede lograr con la adición de partículas isoestructurales con la  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a la fase metaestable.<sup>[54]</sup> Kumagai y Messing<sup>[55]</sup>, Messing y col.<sup>[53,56]</sup> adicionaron semillas submicrónicas de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a geles de boehmita; estas provocaron un cambio de las características de crecimiento de la alfa-alúmina y reducen la barrera de nucleación de las partículas finas, además de reducir la temperatura de la transformación:  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo que ayuda

al control micro-estructural del material. El sembrar durante el tratamiento hidrotérmico de coprecipitación favorece la formación de óxidos y previene la formación de oxihidróxidos de alúmina.<sup>[57]</sup> S. D. De la Torre et al.<sup>[58]</sup>, sinterizaron mediante Spray-Plasma polvos de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  derivados de Boehmita y sembrados con  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las muestras sembradas y sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$  revelaron una porosidad de  $\sim 0.015\%$ , pero la microestructura resultó ser heterogénea debido a que se presentaron granos muy grandes en forma de listones (platelets), lo cual hace que las propiedades de resistencia disminuyan.

Rajendran y Woolfrey<sup>[59]</sup> señalan que algunos aniones sinérgicamente con la alúmina epitaxial favorecen la formación de alúmina fina. Rajendran<sup>[60]</sup> investigó la influencia del anión nitrato, de la semilla de alfa alúmina y de ambos sobre la sinterabilidad de la alúmina, su microestructura y sus propiedades mecánicas, obtenida a partir de alúmina acuosa. Se encontró, que la alúmina acuosa se transformó en alfa alúmina a  $1200^\circ\text{C}$ , formando cristales de  $200\text{ nm}$ , y sólo a  $1600^\circ\text{C}$  alcanzó alta densificación con un tamaño de grano de  $9\ \mu\text{m}$ . La siembra de la alúmina acuosa con alfa-alúmina redujo la temperatura de formación de alfa alúmina a  $1120^\circ\text{C}$ , iniciándose a  $600^\circ\text{C}$  y sinterizándose a  $1500^\circ\text{C}$ , con un tamaño de grano de  $2\ \mu\text{m}$ . El anión nitrato ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) redujo la temperatura de transformación a  $1150^\circ\text{C}$  y alteró la proporción de las fases intermedias, pero se sinterizaron también a  $1500^\circ\text{C}$  con  $> 97\%$  de densidad teórica. Sin embargo, cuando en la alúmina acuosa estaban presentes, tanto semillas de alfa alúmina como aniones nitrato ( $45\%$  sobre la base de alúmina), el material se transformó completamente a  $950^\circ\text{C}$  con cristales uniformes de alfa alúmina de  $< 60\text{ nm}$ , los cuales sinterizaron a  $1450^\circ\text{C}$  con  $> 99\%$  de densidad teórica. El cerámico final tuvo una microestructura uniforme con granos de  $< 1\ \mu\text{m}$  y  $800\text{ MPa}$  de resistencia a la fractura.

También se ha utilizado  $\alpha$ -hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) como siembra para la producción de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[61,33]</sup>, donde la velocidad de nucleación puede ser controlada. Con la adición de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  el crecimiento de platelets es muy notorio, debido a que el tratamiento a alta temperatura promueve un crecimiento de grano anisotrópico. La explicación fundamental es básicamente atribuida a la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$ , a la creación de vacancias de oxígeno y a la segregación de  $\text{Fe}^{2+}$  en los límites de grano lo cual incrementa la energía no basal resultando un rápido crecimiento de grano.

Mediante el control del tiempo, la temperatura de sinterización y condiciones de la atmósfera es posible tener diferente desarrollo microestructural.

De esta forma, se ha mostrado que la temperatura de formación de la fase alfa alúmina puede variar en un intervalo de temperatura muy amplio 250 - 1200°C, en tanto que su temperatura de sinterización oscila entre 1450 y 1600°C.

### I.7. COMPÓSITO $ZrO_2 - Al_2O_3$

El compuesto  $ZrO_2-Al_2O_3$  es sin duda uno de los compósitos cerámicos más ampliamente estudiados, teniendo principalmente como matriz la fase  $\alpha$ -alúmina, sin descartar los compósitos con matriz de circonia. En la literatura existe una gran variedad de rutas de síntesis de estos materiales, en las cuales están implicadas principalmente la composición, precursores y variables de procesamiento. Esto nos proporciona a la vez una variedad de microestructuras que de ellas finalmente dependen las propiedades físicas y químicas de los compósitos. A continuación se presenta en la Figura I 9 el diagrama de equilibrio de estos óxidos.

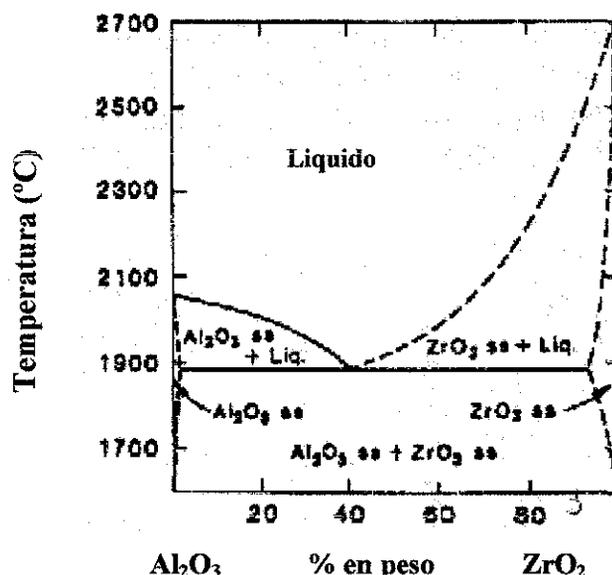


Figura I.9. Diagrama de fase del sistema  $Al_2O_3-ZrO_2$ , de acuerdo a Levin, 1969<sup>[62]</sup>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A 1880°C ocurre un eutéctico a una composición de aproximadamente 40% en peso. Se tiene evidencia limitada sobre la solubilidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{ZrO}_2$ , aunque Bannister<sup>[63]</sup> ha encontrado que ésta incrementa en composiciones de  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). A menudo la adición de circonia tiene más de una influencia; por ejemplo, puede actuar como fase dispersa en los alrededores del grano, con lo cual se limita el crecimiento del grano, y como una fase vítrea alrededor del grano. Además, el mecanismo por el cual la circonia actúa como endurecedor del compuesto es variable y puede ser endurecimiento por transformación, microagrietamiento, y mecanismos de deflexión de grietas, de esta manera es posible fabricar un material con los tres mecanismos actuando.

**I.7.1. Alúmina reforzada con circonia (ZTA).** El mecanismo responsable del reforzamiento está en disputa, pero el endurecimiento por transformación y microagrietamiento son considerados como los mecanismos más probables.<sup>[64]</sup> El reforzamiento es entendido como el resultado de la expansión del volumen de los granos de  $\text{ZrO}_2$  dispersa en la matriz durante la transformación  $t \rightarrow m$ . La cantidad de  $\text{ZrO}_2$  no estabilizada que puede ser adicionada es generalmente menor de 20% en volumen. Los trabajos más recientes en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  se han centrado en el incremento del contenido de  $\text{ZrO}_2$ , o en la adición de  $\text{ZrO}_2$  estabilizada parcialmente con  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , y más recientemente con  $\text{TiO}_2$ . Otros desarrollos en esta área han sido la combinación de una tercera fase tal como  $\text{TiC}$  o  $\text{SiC}$  (en forma de polvos o whiskers)<sup>[65, 66]</sup> para incrementar o modificar la dureza o el módulo elástico, la conductividad térmica y eléctrica o la resistencia al desgaste de estos materiales. Principalmente, el desarrollo y las propiedades del compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  se estudian en tres áreas que son: a)  $\text{ZrO}_2$  no estabilizada, b)  $\text{ZrO}_2$  parcialmente estabilizada y c) sistemas de  $\text{ZrO}_2$  mezclada con otros materiales cerámicos, no óxidos ó carburos. Aquí solo trataremos las dos primeras áreas. Existen varias técnicas de procesamiento de estos materiales entre las cuales se pueden citar las siguientes:<sup>[17]</sup> Molienda, Sol-Gel, Oxidación Hidrotérmica, Fusión y enfriamiento rápido y CVD.

**I.7.2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  no estabilizada.** La  $\text{ZrO}_2$  dispersada en el cerámico juega un papel dual en el reforzamiento de la alúmina: previene el crecimiento anormal de los granos en forma de plaquetas<sup>[67]</sup>, que es un factor que limita la resistencia, y el material puede reforzarse por transformación cuando la  $t$ - $\text{ZrO}_2$  se retiene<sup>[68-70]</sup> El problema que existe hasta ahora es asegurar

una mezcla mas favorable entre los dos compuestos. El método sol-gel es una posibilidad. Existe en la literatura una gran variedad de trabajos utilizando este método, pero muchos de ellos requieren precursores organometálicos tales como alcóxidos de Al y Zr, los cuales además de ser muy caros, es difícil deshacerse de los residuos de carbón durante el quemado.

Claussen et al.<sup>[71, 72]</sup> fabricaron compósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  variando el contenido de circonia hasta un 20% en volumen y un rango de tamaño de partícula de los polvos iniciales de circonia de 1.25-6.4  $\mu\text{m}$ . La sinterización fue por prensado en caliente a 1500°C. Encontraron que la resistencia a la flexión y el  $K_{IC}$  se ven favorecidos con tamaños de partícula pequeños y contenidos de circonia de aprox. 15% en vol. Subsecuentes estudios por Claussen(1978)<sup>[73]</sup> indican que la t- $\text{ZrO}_2$  se puede retener en la matriz de alúmina mediante molienda muy fina de los polvos de  $\text{ZrO}_2$ .

El sistema  $\text{ZrO}_2 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$  puede presentarse en forma de solución sólida metaestable<sup>[74, 75]</sup> de composición:  $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $x \leq 0.57$ ) que se disgrega, a su vez, en las formas metaestables nanométricas t- $\text{ZrO}_2$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $T \leq 1000^\circ\text{C}$ . Este sistema bifásico a 1300°C se transforma en la mezcla de fases de equilibrio t- $\text{ZrO}_2$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  forma colonias irregulares de plaquetas con una orientación cristalográfica común. Las placas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  contienen cristales de  $\text{ZrO}_2$  incrustados que están separadas por granos de  $\text{ZrO}_2$ . Como parámetros que influyen en la microestructura se encontró a la fracción de volumen de alúmina y las condiciones del tratamiento térmico: a bajas fracciones de volumen de alúmina las colonias crecen en placas irregulares individuales rodeadas de  $\text{ZrO}_2$  policristalina. A altas fracciones de volumen de alúmina las microestructuras interpenetradas presentan muy poco crecimiento de granos, incluso a 1400°C.

Balmori et al.<sup>[76, 77]</sup> han realizado estudios de aplicación de la alúmina para mejorar sus propiedades con adiciones de circonia. A este respecto, la propuesta de adición de circonia a la alúmina, tanto monoclinica como tetragonal, ha tenido buena aceptación. También se ha llevado a cabo la adición de alúmina a la circonia<sup>[78]</sup>. Ambos tipos de adición tienen por objeto influir recíprocamente sobre las propiedades finales del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . En el compósito particulado de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  la influencia en las propiedades puede ser aditiva

Balasubramanian et al.<sup>[79]</sup> estudiaron la influencia de la temperatura de calcinación sobre las propiedades de los polvos del compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , secados por pulverización a partir de una mezcla de geles de los hidróxidos con 10 - 20 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ . Los polvos iniciales eran amorfos y esferoidales de 6  $\mu\text{m}$  que cristalizaron a  $950^\circ\text{C}$ . El polvo mixto, prensado a 200 MPa, se calcinó a  $650$  y  $950^\circ\text{C}$ . En el primer caso la fase  $t\text{-ZrO}_2$  se conservó en 100 %, en tanto que en el segundo caso hubo cierta transformación de  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  en las probetas con mayor contenido de  $\text{ZrO}_2$ . Los polvos calcinados a  $950^\circ\text{C}$  se transformaron en  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Las probetas de polvos calcinados a  $950^\circ\text{C}$  densificaron mejor que las calcinadas a  $650^\circ\text{C}$ , conservándose la fase  $t\text{-ZrO}_2$  sin estabilizantes en casi 100 % hasta el 15 % en peso de  $\text{ZrO}_2$  en el compuesto. Estos resultados se interpretaron considerando el mayor grado de hidratación de los polvos calcinados a  $650^\circ\text{C}$ , consumiendo parte de la energía suministrada al compuesto para la sinterización en la eliminación de los hidratos, generando además poros por la salida de agua. Por otra parte, se realizó la estabilización de la  $t\text{-ZrO}_2$  con hasta el 15 % en peso de  $\text{ZrO}_2$  sin estabilizantes, ya que hasta ese contenido el tamaño de los granos de  $t\text{-ZrO}_2$  permanece abajo del tamaño crítico para la transformación  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  durante el envejecimiento<sup>[80]</sup>. Con 20 % de circonia más de la mitad de  $t\text{-ZrO}_2$  se transformó en  $m\text{-ZrO}_2$ .

El efecto estabilizante de la alúmina para la fase  $t\text{-ZrO}_2$  en el compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  también fue observado por Murase et al.<sup>[81]</sup> encontrando que el crecimiento de grano de  $\text{ZrO}_2$  fue despreciable en presencia de alúmina, mientras que en la circonia pura fue notable e incluso para la circonia estabilizada con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  hasta  $1470^\circ\text{C}$ <sup>[82]</sup>. Mientras mayor era el contenido de alúmina en el compuesto, mayor cantidad de  $t\text{-ZrO}_2$  se conservaba. De esta forma, se ha establecido el efecto de las partículas de alúmina, interpuestas entre las de circonia evitan el crecimiento de éstas en el compuesto sinterizado. Por el contrario, a medida que aumentó el contenido de circonia en el compuesto, el tamaño crítico para estabilizar la  $t\text{-ZrO}_2$  es menor<sup>[80]</sup>. Incluso se ha propuesto que existe una fracción de volumen crítico para un tamaño dado de partícula para que suceda la transformación:  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ <sup>[83]</sup>.

El sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  también ha sido preparado por coprecipitación de las fases precursoras de circonia y alúmina con 5 - 30 % molar de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[84]</sup>. En este sistema así preparado, la formación simultánea de  $t\text{-ZrO}_2$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se observó por ATD a  $870 - 980^\circ\text{C}$ , mientras que la

transformación  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se observó a  $1150^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$ . La estructura amorfa se conservó hasta  $850^\circ\text{C}$ . Las señales de difracción de las fases  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  aparecieron a  $880^\circ\text{C}$  y se intensificaron a  $1000^\circ\text{C}$ ; a  $1200^\circ\text{C}$  aparecieron las señales de la mezcla  $t\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Las probetas se prensaron (196 MPa) en caliente a  $1400^\circ\text{C}$  (1 h.) a partir de los polvos respectivos calcinados a  $1200^\circ\text{C}$  obteniéndose probetas con partículas de  $\text{ZrO}_2$  dispersadas homogéneamente en la alúmina con excelentes propiedades mecánicas. La resistencia a la fractura se incrementa linealmente hasta el 30 % molar de  $\text{ZrO}_2$ , mientras que la resistencia a la tensión aumenta hasta 650 MPa con 15 % molar de  $\text{ZrO}_2$ , permaneciendo constante hasta 30 % molar de  $\text{ZrO}_2$ . He et al.<sup>[85]</sup> sinterizaron probetas de alúmina - circonia con 15 % en peso de  $\text{ZrO}_2$  sin dopar a partir de geles también coprecipitados y calcinados a  $900 / 1000^\circ\text{C}$ , logrando una densificación completa del compuesto y sinterizando a  $1400^\circ\text{C}$  durante 15 min y 40 MPa. Se observó una microestructura homogénea con un tamaño de grano de alúmina de 0.7 y de 0.2  $\mu\text{m}$  de la circonia, sin evolución de la microestructura.

French et al.<sup>[86]</sup> investigaron las microestructuras interpenetradas del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 / c\text{-ZrO}_2$ , obtenido a partir de polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $c\text{-ZrO}_2$ , variando la fracción de volumen entre 0 y 1. Las probetas se formaron por prensado uniaxial a 30 MPa e isostáticamente a 350 MPa. Se observó una disminución lineal de las propiedades mecánicas al aumentar el contenido de  $c\text{-ZrO}_2$ . La morfología de la fractura por indentación varía desde la intergranular para las probetas de alúmina con 25 % de  $\text{ZrO}_2$  hasta la transgranular para el resto de las probetas.

**I.7.3. Materiales  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TZP}$ .** La adición de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a la  $\text{ZrO}_2$  para estabilizar parcialmente la fase  $t\text{-ZrO}_2$  y para permitir menores restricciones en las condiciones de fabricación ha sido estudiada por varios autores<sup>[87, 30, 88]</sup>. Lange<sup>[30]</sup> demostró que materiales en el rango completo del compuesto  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  pueden ser fabricados sólo con simetría  $t\text{-ZrO}_2$  mediante la adición de 2% mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a la  $\text{ZrO}_2$ . El tamaño crítico de los granos de  $t\text{-ZrO}_2$  fue algunas veces mayor en la mezcla del compuesto  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  que en el material  $\text{Y-TZP}$  debido al alto constreñimiento elástico ( $E_{\text{Al}_2\text{O}_3} > E_{\text{ZrO}_2}$ ). Esto quiere decir que el coeficiente de expansión térmica de ambos componentes está desfasado. Lange<sup>[30]</sup> encontró que el módulo elástico y la dureza del compuesto fabricado por prensado en caliente a  $1600^\circ\text{C}$  parece seguir la regla de las mezclas independientemente de si el  $\text{ZrO}_2$  es fase cúbica o tetragonal.

La adición de partículas de una segunda fase con un alto módulo elástico a materiales TZP incrementa el módulo elástico del compuesto y consecuentemente la tenacidad a la fractura. La sustitución de una cierta cantidad de circonia por una segunda fase decrece la fracción en volumen de partículas que se van a transformar<sup>[89]</sup> Lange<sup>[30]</sup> encontró que se puede esperar un incremento en la tenacidad de la fractura, sólo cuando el módulo de Young de la partícula de segunda fase es dos veces más grande que el de Y-TZP. La  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se ajusta como partícula de una segunda fase, el módulo de Young (E) de la circonia se ha reportado que puede estar en el rango de 140 a 200 Gpa y el módulo de Young de la alúmina se ha reportado hasta de 411 Gpa. El incremento en el módulo elástico del material también influye en la retención de fase tetragonal.

Wistrom y Clark<sup>[90]</sup> prepararon compósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  con 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 80% de  $\text{ZrO}_2$ , a partir de sol de  $\text{ZrO}_2$  y de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La mezcla fue gelificada, secada, molida con bolas, tamizada (malla -48) y sinterizada a 1600°C por 2 hr., calentando a 40°C/hr. y enfriando a 50°C/hr. Las probetas tuvieron de 31.1 a 3.8% de porosidad, una densidad de 0.67 y 3.95 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, y en el último caso, 138.2 MPa de resistencia. Konsztowicz K. J. et al.<sup>[91]</sup> prepararon suspensiones acuosas densas de  $\text{ZrO}_2$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con 50.9 % vol. de sólidos a pH 4 y con un contenido de 0 - 30 % vol. de  $\text{ZrO}_2$  a partir de circonia (3Y-TZ, Tokio Soda) molida por atrición hasta 19  $\mu\text{m}$  y de alúmina (Reynolds RCHP-DBM), centrifugada hasta 0.38  $\mu\text{m}$ , y cuyas suspensiones acuosas densas (76.6 % en peso de sólidos) fueron dispersadas con  $\text{HNO}_3$ . Las suspensiones del compuesto se homogeneizaron ultrasónicamente por 8 min. Ellos encontraron que la tensión superficial aparente disminuía significativamente al aumentar el contenido de circonia, aparentemente debido a una heterofloculación de las mezclas de  $\text{ZrO}_2$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y que, entre otras cosas, provocó la aparición de macro grietas en las probetas de los compósitos en verde con 10 - 30 %  $\text{ZrO}_2$ . Navarro y Recio<sup>[78]</sup>, prepararon el compuesto 8 % mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  / x  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde x = 0, 5, 10 y 20 % en peso, usando polvos de  $\text{ZrO}_2$  YSZ comercial y alumogel, los cuales fueron preparados mediante precipitación química, mezclados y homogeneizados por medio de atrición, los polvos resultantes fueron secados y sinterizados. Ellos propusieron al compuesto  $\text{ZrO}_2$ -8% mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 10% peso  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como la mejor composición para conductor aniónico en pilas SOFC's (Solid Oxide fuel Cell). Xin Guo et al (1995)<sup>[92]</sup>

midieron la resistencia en el límite de grano de  $ZrO_2(9 \text{ mol\% } Y_2O_3)$  con adiciones de  $Al_2O_3$  hasta 5 mol %, mediante la técnica de impedancias complejas. Encontraron que la adición de alúmina hasta 5 mol% puede reducir la resistencia por unidad de área del límite de grano y también la energía de activación para la resistencia en el límite de grano. Esto es debido al escarvamiento de las impurezas segregadas en los límites de grano y la formación de cristales ricos en Al en las fases los límites de grano con muy alta concentración de defectos. Las adiciones de alúmina no son perjudiciales sobre la FEM (Fuerza Electro Motriz) de los sensores de  $O_2$  por lo que este material puede ser un buen tipo de electrolito sólido y adicionando nuevos ingredientes se puede disminuir la resistencia en el límite de grano y por lo tanto, incrementar la conducción iónica de la  $ZrO_2$ .

Yu-Seon et al.<sup>[93]</sup> evaluaron cuantitativamente la contribución de los mecanismos de endurecimiento por transformación y microagrietamiento en el compuesto 85 $Al_2O_3$ -15 $ZrO_2$  % vol. Prepararon tres tipos de muestras partiendo de polvos comerciales. La diferencia entre cada uno fue el contenido de fase monoclinica, por lo que usaron  $ZrO_2$  pura,  $ZrO_2$  dopada con 3%mol de  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  con 200 ppm de MoO. Los polvos fueron prensados en caliente a 1500°C para las muestras con  $ZrO_2$  pura y con  $Y_2O_3$ , y a 1400°C cuando la circonia fue dopada con MoO, durante 1 h en atmosfera de  $N_2$ . El incremento de la tenacidad (determinada por la técnica indentation-strength-in-bending)<sup>[94]</sup> causado por la transformación se consideró proporcional al incremento de la fracción en volumen de la fase monoclinica durante la fractura, y el incremento causado por microagrietamiento proporcional al contenido de fase monoclinica antes de la fractura. El reforzamiento por transformación fue más pronunciado que por microagrietamiento.

Para resumir una serie de trabajos recientes referidos al compuesto  $ZrO_2-Al_2O_3$  se presenta la Tabla I.6, que muestra las características principales de procesamiento y caracterización de cada uno de los compósitos.

Tabla I.6. Características principales de trabajos relacionados con compósitos de  $ZrO_2-Al_2O_3$ .

Precursores y productos	Procesamiento	Herramientas para caracterización	Resultados	
			Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas	Otras propiedades
P. den Exter et al (1993) <sup>[89]</sup> $\alpha-Al_2O_3$ , $AlCl_3$ , $YCl_3$ y $ZrCl_4 \rightarrow ZrO_2(2-2.5 \text{ mol\% } Y_2O_3)/12-20\text{wt\% } Al_2O_3$	- Coprecipitación - mezcla $\alpha-Al_2O_3$ -- Geles - CIP	- Distribución de tamaño de partícula. - Fluorescencia de RX y DRX. - Calorimetría diferencial de barrido (CDB). - Isotermas adsorción/desorción de $N_2$ . - SEM		Densidades: 95% y 98%
Wenbang et al (1993) <sup>[96]</sup> $Zr(OH)_{2.95}(NO_3)_{1.05}$ y $Al(OH)_5Cl \rightarrow$ Gel	- Sol-Gel	- Viscosidad - XRD - TGA y DTA (atm. $O_2$ ) - IR		-Transformación Sol-Gel f(con. $Al^{+3}$ , precursor de nitrato y la relación $OH/NO_3$ ). Se presenta la estructura rudimentaria con los vecinos más cercanos. -Se determinó la evolución estructural del gel.
V. Srdic y Radonjic (1994) <sup>[97]</sup> Aluminium sec-butoxide, boehmite, zirconium n-propoxide y $ZrOCl_2 \rightarrow Al_2O_3-ZrO_2$ compósitos	- Sol-Gel	- XRD - SEM		-Partículas de circonia cambian la ruta de transformación de fase de la alúmina. -El grado de las partículas de circonia depende del origen de las mismas y la naturaleza de la matriz de alúmina.
Y. J. He et al (1994) <sup>[98]</sup> $AlCl_3, ZrCl_4 \rightarrow Al_2O_3-15\%$ peso $ZrO_2$	- Precipitación	- TEM, SEM - XRD - Isotermas adsorción/desorción de $N_2$ . - Prensado isostático en frío (CIP) - Porosimetría de mercurio		Densificación total a $1400^\circ C$ y 40 Mpa. Alúmina (0.7 $\mu m$ ) y circonia (0.2 $\mu m$ ).

Kyung-Sik et al (1996) <sup>[99]</sup> Butóxido de zirconio y $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ - $10\text{ZrO}_2$	- Precipitación sobre partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3$	- CIP	Los polvos compactados y presinterizados a $1200^\circ\text{C}$ y 2 Mpa, resultaron con fracturas tipo hueco
Mari L.B. et al (1995) <sup>[100]</sup> Acetato de circonio y nitrato de aluminio $\rightarrow$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-x/2}$ ( $x \leq 0.57$ )	- Spray-Pyrolysis	- SEM y TEM	La escala y el desarrollo de la estructura laminar depende de la composición y las condiciones del tratamiento térmico.
Peter et al (1997) <sup>[101, 102]</sup> $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ y TZ- $12\text{Ce} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (laminados simétricos y asimétricos)	- Tape Casting - Viscoelastic stress computation	- Fotográfico - SEM	-Observaron una multitud de defectos de procesamiento que son atribuidos a complejos orígenes termoquímicos -La magnitud del esfuerzo residual en los laminados durante el enfriamiento es dependiente de la velocidad de enfriamiento.
Jaedeok et al (1998) <sup>[103]</sup> $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow$ ZTA multicapas (simétricos y asimétricos)	- Three- dimensional printing (3DP) - CIP - Spray-Dried	- Ensayos de Flexion por 4 puntos - XRD - Questar AMI telescope	Las pruebas de compresion mostraron que $m\text{-ZrO}_2$ incrementa las características de soporte de carga.
Chartier y Rouxel (1997) <sup>[104]</sup> $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ laminar	- Tape Casting (mezia azeotropica de metil etil cetona y etanol)	- Viscosidad - Ensayos para fractura y tenacidad	
Henryk y Krzysztof (1995) <sup>[105]</sup> $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ - 10 wt% $\text{ZrO}_2$	- CIP - Sint. $1700^\circ\text{C}$ (atm. $\text{O}_2$ )	- XRD	Estimaron los valores críticos de la concentración de vacancias de oxígeno, responsables de la metaestabilidad de circoia cúbica y tetragonal.
Navarro y Recio (1993) <sup>[78]</sup> $\text{YSZ}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$ gel $\rightarrow$ (8% mol $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2/x\text{Al}_2\text{O}_3$ )	- Molienda	- SEM y TEM - BET - Espectroscopia de Impedancia Compleja - Vickers	- $K_{IC}$ : $2 - 4.5 \text{ Mpa m}^{1/2}$ - $H_V$ : $12.93 - 13.95 \text{ Gpa}$ -Conduct.( $\times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $l_1$ ):

$ZrO_2/xAl_2O_3$				7.30 – 10.90	Densidad (96%) a 1450°C 2 h. Tamaño de grano: Alúmina --- 1 $\mu m$ Circonia --- 0.3 – 0.4 $\mu m$
Peter Den et al (1994) <sup>[106]</sup> AlCl <sub>3</sub> , ZrCl <sub>4</sub> y YCl <sub>3</sub> → ZrO <sub>2</sub> (3 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/85 wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Hidrólisis	- FRX, XRD - Espectroscopia de absorción atómica - DSC - Isotermas adsorción/desorción de N <sub>2</sub> . - CIP, Dilatometría			
Sánchez et al (1997) <sup>[107]</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TZ-3YS → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y-TZP con función gradiente.	-Filtración- sedimentación	- Potencial zeta – pH - SEM, EDS			Densidad total a 1550°C 2 h
Huibo y Zongtao (1997) <sup>[108]</sup> ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O → ZrO <sub>2</sub> /10 vol%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-Destilación azeotrópica heterogénea	- SEM y TEM - BET - Porosimetría de mercurio - Espectroscopia de masas			Densidad (>99%) a 1300°C 4h Microestructura con tamaño promedio de 0.2 $\mu m$ .
Sergij and Lidia (1997) <sup>[109]</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → el sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Mezclado	- XRD - Petrografía - DTA - Electrón microprobe X-Ray análisis			-Fue construido el diagrama de fases estable y metaestable. -No se encontraron compuestos ternarios.
García et al (1998) <sup>[110]</sup> ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fibras eutécticas	-Fusión zonal mediante láser	- CIP, sint. 1500°C 12h - Impedancia compleja		La mayor conductividad 6.8x10 <sup>-3</sup> Scm <sup>-1</sup> a 900°C	
Jonh y Joanna (1998) <sup>[111]</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -32.6 vol% ZrO <sub>2</sub> compósitos eutécticos	- Fusión	- SEM y TEM - XRD - Láser light scattering device			-ZrO <sub>2</sub> estabilizada tiene 1.5 mol% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . -t-ZrO <sub>2</sub> disminuye con el incremento de la temperatura de sinterización.
J. Mullot et al (1993) <sup>[112]</sup> AlCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O y ZrCl <sub>4</sub> → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> compósitos	- Spray-Drying - Extracción con alcohol via sol-gel	- Potencial zeta - BET - XRD - SEM		Resistencia a la flexión: 510 – 740 Mpa K <sub>IC</sub> : 4.5 – 10 Mpa m <sup>1/2</sup>	- El método sol-gel tiene las mejores propiedades mecánicas.

Yosuke et al (1993) <sup>[113]</sup> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . 16H <sub>2</sub> O, Zr(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(5-30 mol%)/ZrO <sub>2</sub> composites	- Coprecipitación - HIP	- Resistencia a la flexión, Vickers y Tenacidad a la fractura - DTA - XRD - TEM - Resist. a la flexion y Vickers	Resit. a la flexión : 420 – 650 Mpa K <sub>IC</sub> : 6 – 7.5 Mpa m <sup>1/2</sup>	
S. Rajendran et al (1988) <sup>[114]</sup> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zr(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> y Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> → 2.5 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> /(5-30 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	- Coprecipitación - HIP a 1500°C (atm. de Ar)	- SEM - XRD - Módulo de ruptura y tenacidad a la fractura.	Resit. Fractura: 2.0 – 2.4 GPa K <sub>IC</sub> : 3.5 – 6.0 Mpa m <sup>1/2</sup>	
Yu-Seon et al (1999) <sup>[93]</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> (TZ-0, TZ-6Y) → 85Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 15ZrO <sub>2</sub> (vol%)	- attrition-milled - Hot-Pressed	- SEM - Raman - Resist. a flexion y Tenacidad a la fractura.	Const. de reforzamiento por transformacion: 3.0 Mpa m <sup>1/2</sup> y por microagrietamiento: 0.2 Mpa m <sup>1/2</sup>	El reforzamiento por transformación fue el mecanismo dominante.
J. Chevalier et al (1997) <sup>[115]</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgPSZ y YPSZ → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y ZTA	- Slip casting - HIP	- SEM y TEM - Resistencia a la flexión - Ensayos de creep	Resist. a la fractura: 375 – 1000 MPa	Identificaron como principales mecanismos de creep a: Cavitación y microagrietamiento
Parag y Burton (1997) <sup>[116]</sup> c-ZrO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → c-ZrO <sub>2</sub> -10 vol% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> composites	- Ball milled - CIP y Sint. 1650°C	- Vickers (dif. Vel. Carga-descarga) - SEM		Esfuerzos residuales térmicos incongruentes tienen el control predominante del camino de la grieta a baja velocidad de indentación, mientras que los esfuerzos elásticos no congruentes predominan a altas velocidades de indentación.

Hou Y. et al (1987) <sup>[117]</sup> ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> → ZrO <sub>2</sub> -(2-4 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y 20 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> -(2- 4 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	- Ball milled - Cold Preseed	- XRD - Knoop y Vickers	E: 250 – 320 Gpa H <sub>v</sub> : 9.5 – 11.6 Gpa K <sub>IC</sub> : 6.09 – 7.63 Mpa <sup>1/2</sup>	
Masahiro et al (1998) <sup>[118]</sup> Ce-TZP, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TiO <sub>2</sub> → 12Ce-TZP(0.2 mol % TiO <sub>2</sub> )/0-30 vol% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Ball milled - CIP - Sint. 1500-1650°C	- XRD - SEM y TEM - Resist. y tenacidad a la fractura - Vickers	Resistencia a la fractura: 1012 Mpa K <sub>IC</sub> : 10.2 y 5.7 Mpa <sup>1/2</sup>	
J. L. Shi et al (1998) <sup>[119]</sup> (Y-TZP y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y (Zr <sup>4+</sup> , Y <sup>3+</sup> y Al <sup>3+</sup> ) → Y-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> compósitos	- Ball milled - Coprecipitación - sint 1550°C	- TEM - Tenacidad a la fractura - Vickers	K <sub>IC</sub> : 8 – 12.5 Mpa <sup>1/2</sup>	
C. Galassi et al (1993) <sup>[120]</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TZ-3Y → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - t-ZrO <sub>2</sub>	- Slip casting - Sint. 1650°C	- Viscosidad - Porosimetría de mercurio - SEM - E, Vickers, Resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura	E: 344 – 353 Gpa Hv 0.5: 16.7–17.7 Mpa Resist. a la fractura: 483 – 613 Mpa K <sub>IC</sub> : 4.57–4.86 Mpa <sup>1/2</sup>	Ocurrieron fallas catastróficas en sinterizados a 1700°C, debido a la coalescencia de cavidades desarrolladas en los límites de grano de las capas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
M. Jiménez (1997) <sup>[121]</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TZ-3Y → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(85Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15 t- ZrO <sub>2</sub> vol%) compósitos laminares	- Slip casting - Sint. 1550 ó 1700°C	- Viscosidad - SEM - XRD - Pruebas de compresión	K (atm. aire): MPam <sup>1/2</sup> 2.6 para Y-TZP 3.6 para Y-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> K (atm. Ar): 5.4 para Y-TZP 5.7 para Y-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Mathias C, et al (1993) <sup>[122]</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TZ-3Y → Y-TZP y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - toughened Y-TZP	- Attrition milled - CIP - Sint. 1400°C y HIP a 1500°C (atm. Ar)	- Vickers - Microscopio óptico y video - SEM		
Kazuki y Taketo (1996) <sup>[123]</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TZ-2.5Y →	- Ball milled - CIP - Sit. 1500°C	- Tensión uniaxial (1400-1500°C) - SEM		La limitación de ductilidad a la tensión está relacionada con el incremento del esfuerzo de flujo



## CAPÍTULO II

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describen los procedimientos experimentales seguidos para cumplir con los objetivos propuestos. El desarrollo experimental está dividido en dos partes principales. La parte "I", se refiere al estudio de los compósitos de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3/Al_2O_3$  a partir de pseudoboehmita sembrada con  $\alpha-Al_2O_3$  comercial. La parte "II" se refiere al diseño de una ruta de obtención de semillas y monolitos de  $\alpha-Al_2O_3$  a partir de la misma pseudoboehmita. Los diagramas de procesamiento de las partes "I" y "II" se muestran en las Figuras II.1 y II.2, respectivamente. Primeramente, se describirán los diagramas experimentales, las claves de identificación de las muestras, el diseño experimental y la metodología utilizada en todo el proyecto, comprendiendo: materia prima, procesamiento de polvos, proceso de formado, sinterización y caracterización de polvos precursores y productos.

#### II.1. DESCRIPCIÓN DE LOS DIAGRAMAS EXPERIMENTALES.

Como se expresó en el capítulo I, en los materiales compuestos (compósitos) particulados la distribución de los componentes es muy importante, así como las características del empaquetamiento por su marcada influencia sobre las características finales de los materiales cerámicos. Con la finalidad de utilizar la pseudoboehmita formada en nuestro propio país y obtener las mejores condiciones de procesamiento que permitieran lograr mejores microestructuras de los compósitos finales, en el desarrollo de la parte 'I' como materias primas se utilizaron polvos de Pseudoboehmita, polvos comerciales de  $ZrO_2$ -3 % mol  $Y_2O_3$  y  $\alpha-Al_2O_3$  submicrónica como material de siembra, cuyas características se describen más adelante. En esta parte se optimizaron las propiedades electrocinéticas en función del potencial zeta ( $\zeta$ ) para tener una mejor dispersión de los componentes del compósito en las suspensiones precursoras que se alimentaron al secador por aspersión (spray-dryer). En la operación del secador por pulverización entran en juego una serie de variables que afectan las características físicas y geométricas de los

aglomerados suaves obtenidos. Para obtener mejores características de los aglomerados se realizó un diseño experimental seleccionando con base en la experiencia que se ha adquirido con el equipo, las variables que mayormente influyen en estas características, es decir: contenido de sólidos en la suspensión, presión de aspersión y temperatura de entrada o salida de la cámara de secado. La siembra con  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de las composiciones del compuesto es un factor de procesamiento muy importante como se ha demostrado en la literatura<sup>[9, 53]</sup> sobre estos compósitos. Debido a esto, se decidió desarrollar un procedimiento para obtener semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de tamaño nanométrico in situ a baja temperatura utilizando la misma pseudoboehmita precursora (Parte II), y para probar la eficiencia de estas semillas se formaron monolitos de alfa alúmina con buen control microestructural debido al efecto de la siembra, evitando así la utilización de semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de procedencia comercial y de elevado costo, como es el caso de las utilizadas en los compósitos formulados en este trabajo. Cabe mencionar, que las semillas obtenidas a partir de la misma pseudoboehmita no fueron utilizadas en los compósitos aquí formulados debido a que los polvos precursores ya habían sido formulados con semillas de alúmina comercial. Estas semillas serán utilizadas en los compósitos en futuros trabajos, teniendo plena seguridad de que se tendrá alta eficiencia como se muestra en la segunda parte de este trabajo, ya que las semillas actúan sólo en la transformación  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Para el desarrollo experimental presentado la Figura II 1, la pseudoboehmita fue tratada mecano-químicamente con  $\text{HNO}_3$  para formar el sol. Después de este tratamiento se le adicionó al sol polvo de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial como siembra y polvo de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  en la proporción adecuada para cada composición, la suspensión se homogeneizó ultrasónicamente y se hicieron mediciones de potencial zeta ( $\zeta$ ) en función del pH, que fue ajustado usando  $\text{HNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)\text{OH}$ . Una vez obtenidas las condiciones de pH, para una mejor dispersión (potencial zeta máximo), se prepararon las suspensiones correspondientes a cada composición para la realización del diseño experimental en el secado por pulverización.

Con las mejores condiciones obtenidas a partir del diseño experimental, se obtuvieron polvos aglomerados secos precursores de los compósitos. Con el propósito de formar probetas, el formado se llevó a cabo mediante prensado isostático en frío (CIP). El proceso de sinterización fue seguido mediante dilatometría y obtención de curvas de sinterización, que finalmente

condujeran al diseño de la mejor ruta de sinterización para cada composición. Finalmente, se realizaron las mediciones de las propiedades mecánicas y térmicas.

En el desarrollo experimental utilizado para la obtención de los polvos nanométricos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Parte II, Figura II.2), la PB fue tratada mecano-químicamente con HNO<sub>3</sub> hasta obtener un sol, que se mantuvo a reflujo a 90°C y agitación mecánica durante varios días. Este tratamiento ayuda a tener una mejor dispersión. Finalmente se obtuvo un gel que fue sometido a las operaciones de secado→molido→calcinado→molido, hasta obtener la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de menor temperatura mediante sembrado con la misma  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenida.

Las herramientas utilizadas en la caracterización tanto de los polvos, como de los sinterizados fueron: Determinación de área superficial específica (BET), Porosimetría de mercurio, Microscopía electrónica de barrido (MEB), Microscopía electrónica de transmisión (MET), Análisis químico mediante dispersión de rayos X de electrones (EDS), Difracción de rayos X (DRX), Análisis térmico diferencial (DTA), Dilatometría, determinación del Módulo de Young, Densidades de sinterización y % densidad teórica de sinterización. Para las mediciones mecánicas y térmicas se utilizaron las técnicas de excitación de impulso para el módulo de Young, indentación para la microdureza y K<sub>IC</sub>. Para la evaluación de las propiedades térmicas se utilizaron los métodos foto-acústico y foto-térmico.

## I

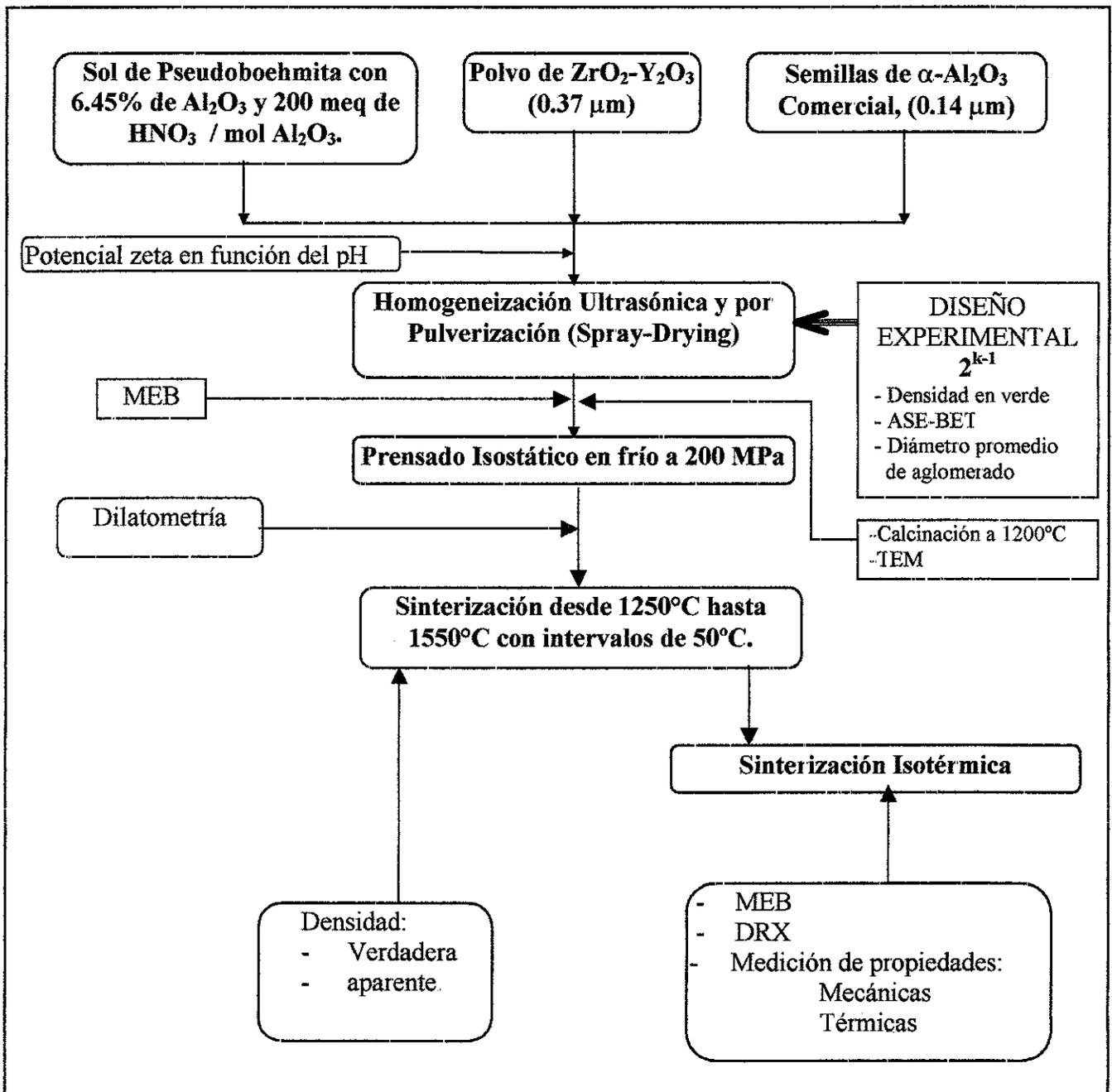


Figura II.1. Diagrama del desarrollo metodológico de procesamiento de compósitos  $ZrO_2 - 3\% Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  a partir de pseudoboehmita sembrada con  $\alpha-Al_2O_3$  comercial y polvos de  $ZrO_2 - 3\% Y_2O_3$ , Parte "I".

## II

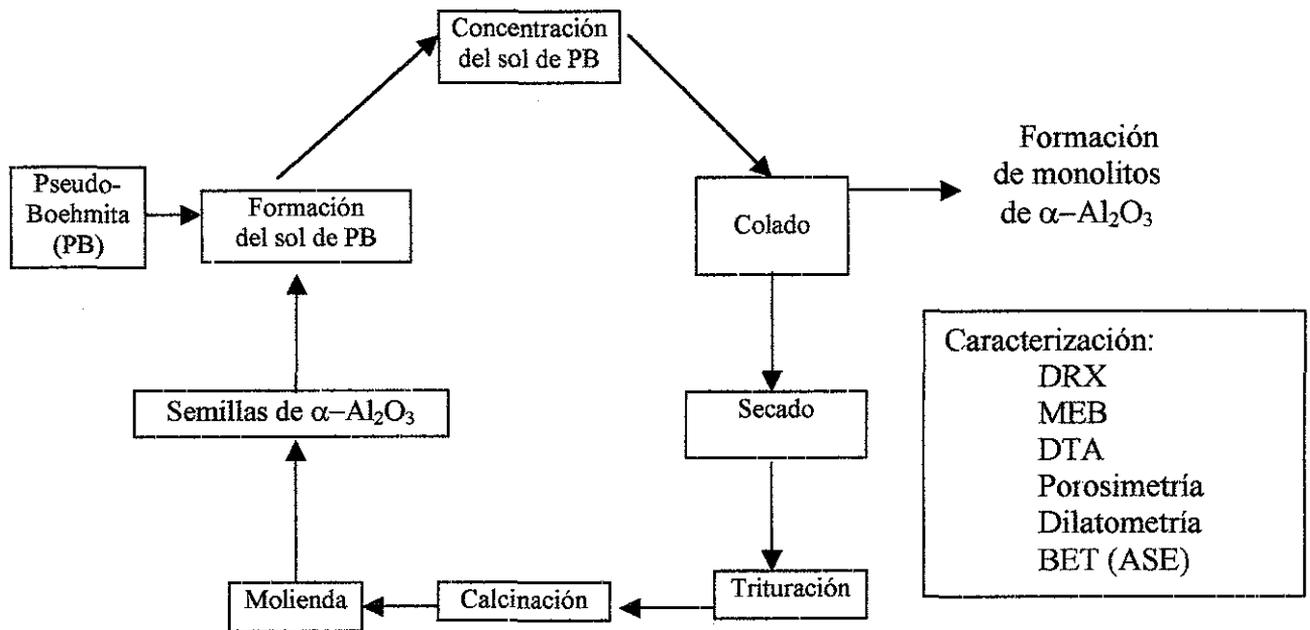


Figura II.2. Diagrama general de desarrollo metodológico para la obtención de semillas nanométricas y monolitos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a partir de pseudoboehmita, parte II

## II.2. IDENTIFICACIÓN DE MUESTRAS.

En la tabla II.1, se indica la clave y descripción de cada una de las muestras obtenidas en esta investigación

Tabla II.1. Clave y descripción de los compósitos de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

CLAVE	COMPOSICIÓN %peso $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
ZTY	100/0
SDI10	90/10
SDI30	70/30
SDI50	50/50
SDI70	30/70
SDI85	15/85
SDI95	0/95
SDI100	0/100
SαA*	0/100

\* Semilla de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenida a partir de PB.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## II.3. METODOLOGÍA.

### PARTE I.

El procesamiento de las materias primas utilizadas hasta las probetas sinterizadas y polvos calcinados caracterizados comprende las siguientes etapas:

#### II.3.1. Características de las materias primas utilizadas.

La circonia estabilizada comercial  $ZrO_2-Y_2O_3$  utilizada fue de la marca TZ-3YS (TOSOH), con 3 % mol de  $Y_2O_3$ , con diámetro promedio de 0.3  $\mu m$ , área superficial específica de 6.4  $m^2/gr$  (datos suministrados por el proveedor), y pseudoboehmita con área superficial específica de 327  $m^2/gr$ . La pseudoboehmita utilizada procede del procesamiento del mineral Alunita por el "Proceso U. G.",<sup>[127]</sup> mediante desulfatación alcalina de las sales básicas del proceso o de la desulfatación del  $Al_2(SO_4)_3$  neutro con solución amoniacal<sup>[128]</sup>. La pseudoboehmita tuvo una composición química de  $Al_4O_3(OH)_6$ . La derivada del sulfato comercial tuvo 0.3 % de S que se eliminó durante la sinterización de las probetas preparadas. Es importante hacer notar el uso de una materia prima precursora de alúmina procesada en México, para la elaboración de las composiciones del compuesto.

La  $\alpha-Al_2O_3$  utilizada en la parte I en calidad de siembra en el compuesto fue una alúmina de alta pureza (>99.99%) marca IAIMICRON TM-10 con diámetro promedio de partícula de 0.29  $\mu m$ , área superficial específica de 10  $m^2/gr$  y densidad de 3.92  $gr/cm^3$ . Esta alúmina fue tratada previamente como se describe en el apéndice A, de la cual se utilizó la parte más fina (0.14  $\mu m$ ). La distribución del tamaño de partícula se determinó en un instrumento marca HORIBA CAPA-300

### **II.3.2. Procesamiento de polvos iniciales del compuesto $ZrO_2(3Y_2O_3)-(10-95)$ % $Al_2O_3$ .**

Previo a la preparación final de los polvos iniciales de los compósitos, se llevó a cabo el diseño experimental en el spray-dryer de acuerdo al Apéndice B, con la finalidad de obtener polvos con mejores características para el proceso de formado.

De acuerdo con las mejores condiciones de pH obtenidas de la medición del “potencial zeta” y los contenidos de sólidos (Pseudoboehmita +  $ZrO_2-Y_2O_3$ ) en la suspensión sugeridos por el diseño experimental, se prepararon las mezclas precursoras de los compósitos  $ZrO_2-Y_2O_3 / Al_2O_3$  mediante peptización de la pseudoboehmita tratándola mecano-químicamente con  $HNO_3$  (200 meq  $HNO_3 / mol Al_2O_3$ ), así como la adición de 2.5% en peso de  $\alpha-Al_2O_3$  comercial como semillas (0.14  $\mu m$ , con base en la cantidad de pseudoboehmita utilizada). El polvo de  $ZrO_2-Y_2O_3$  comercial, se adicionó al sol sembrado de pseudoboehmita en las cantidades de: 0, 5, 15, 30, 50, 70, y 90 % en peso. Las suspensiones se secaron por pulverización en las mejores condiciones sugeridas por el diseño experimental, previa agitación ultrasónica de las suspensiones con el fin de dispersar mejor los componentes, como se ha dicho antes. El Spray-Dryer utilizado fue un “YAMATO Mini-Spray Dryer ADL-31”. Los polvos precursores fueron caracterizados por MEB, DRX, BET y medición del diámetro promedio de aglomerado. Los polvos precursores se prensaron uniaxialmente para comprobar la efectividad del diseño sobre la densidad en verde, posteriormente se caracterizaron por dilatometría. También parte de los polvos precursores se calcinaron a 1200 °C por 1 hr y se caracterizaron por TEM (JEOL Modelo JEN-2010)

### **II.3.3. Formado y caracterización de las muestras del compuesto $ZrO_2-Y_2O_3-(10-95)$ % $Al_2O_3$ .**

**Formación de muestras.** Las probetas cilíndricas de los polvos precursores del compuesto en verde se formaron por prensado isostático a 200 MPa, que posteriormente se cortaron en forma de discos y barras. Se les midió la densidad en verde mediante la relación del peso y su volumen geométrico respectivos. Parte de los discos se sinterizaron a diferentes temperaturas desde

1250°C hasta 1550°C para obtener curvas de sinterización de temperatura contra densidad verdadera y aparente. Los demás discos y barras se sinterizaron de acuerdo con los resultados sugeridos por la dilatometría y curvas de sinterización

**Caracterización de las muestras.** A las diferentes muestras sinterizadas, se les midió la densidad verdadera y aparente mediante el método de Arquímedes y se calculó el % de densidad teórica; se caracterizó la morfología, variación y cuantificación de las fases mediante MEB (JEOL 6400) y DRX (SIEMENS 6400), respectivamente. La morfología se determinó tanto en muestras fracturadas como muestras pulidas y tratadas térmicamente (50 grados por debajo de la temperatura de sinterización, 1/2 horas) para revelar la estructura.

Para la caracterización por MET de los compósitos sinterizados, se prepararon muestras en forma de discos de 1.0 cm de diámetro por 2 mm de espesor. Los discos fueron desbastados con polvo de carburo de silicio de malla 200, posteriormente se obtuvieron discos de 3 mm de diámetro. Estos últimos fueron colocados en discos de zafiro para poder ser desbastados en un equipo Dimpler hasta obtener un espesor en el centro de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . Después los discos fueron despegados del zafiro, se lavaron con acetona y alcohol en una tina de ultrasonido y se colocaron en un desbastador iónico por varias horas, hasta obtener un pequeño orificio en el centro. Todas las muestras que contenían circonia fueron tratadas térmicamente a 1000 °C por 30 min, con la finalidad de relajar la estructura de las tensiones creadas por la transformación de la fase tetragonal a monoclinica debido al desbaste mecánico. Las muestras fueron recubiertas con una delgada capa de carbón para hacerlas conductoras, posteriormente, fueron colocadas en el microscopio y se obtuvieron patrones de difracción, imágenes de campo claro y campo oscuro, análisis de EDS en cada partícula analizada, así como imágenes de alta resolución.

Para la determinación de las propiedades mecánicas (módulo de Young "E") se utilizaron las muestras en forma de barra utilizando el instrumento GrindoSonic Mk5 "Industrial". Para la medición de la dureza verdadera (Apéndice C) se embutieron en baquelita pequeñas muestras en forma de barra y se pulieron a espejo con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  y se determinó la microdureza Vicker's a diferentes cargas: 0.2, 0.3, 0.5 y 1 kg. La tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) se

determinó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apéndice D por el método de indentación usando una carga de 10 kg.

Las propiedades térmicas fueron medidas por los métodos foto-acústico y foto-térmico (Apéndice E).

Finalmente, se relacionaron las propiedades físicas (densidades), características microestructurales, propiedades mecánicas y térmicas con la variación de la composición del compuesto.

#### II.4. METODOLOGÍA, PARTE II

Para cumplir con el objetivo de esta parte de la investigación se diseñó un mismo método de producción de semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y monolitos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a partir de la misma materia prima, pseudoboehmita. La pseudoboehmita fue tratada mecanoquímicamente con ácido nítrico, suspendida en agua destilada y transferida a un aparato de reflujo, donde la temperatura fue mantenida a 90°C bajo agitación. El sol dispersado fue mantenido en estas condiciones por 2-3 días, después de los cuales el sol se volvió casi totalmente transparente. Para hacer las primeras semillas el sol fue concentrado a 90°C en un rotavapor, colado en vidrio Pyrex y secado a 65°C. Los monolitos de gel aglomerado fueron molidos y calcinados a 1200°C por 1 hr, después fueron molidos en un molino de atrición en 2-propanol puro por 1 hr. Este proceso fue repetido (ver Figura II 2), pero en este caso los polvos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenidos previamente fueron adicionados al sol dispersado en una concentración de 2% en peso respecto a la cantidad de pseudoboehmita. De esta manera, una segunda generación de semillas fueron obtenidas a temperatura tan baja como 1050°C. Para comprobar la efectividad de las semillas, éstas se usaron para producir monolitos sinterizados de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los polvos resultantes fueron caracterizados por DRX, DTA y SEM.

Para obtener los monolitos (muestras de alúmina pura) se prepararon soles de pseudoboehmita con adición de semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en cantidades apropiadas a concentración de partículas de 1-4 % en peso. Los soles fueron concentrados a 90°C en un rotavapor hasta una viscosidad cercana al punto de

gelación. Los geles sembrados fueron colados en un recipiente de vidrio Pyrex y secados a 65°C por varios días. Monolitos de gel de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> y 500 μm de espesor fueron sinterizados a 1300 y 1450°C por 2 horas. Se obtuvo la distribución de tamaño de poro en los monolitos compactos en verde usando porosimetría de mercurio y mediante análisis dilatométrico y con el MEB (microscopio electrónico de barrido) se estudió el desarrollo de la microestructura durante la sinterización de las muestras. Con esta caracterización se prueba la eficiencia de las semillas producidas a partir de la misma pseudoboehmita.

En base a estos procedimientos se pretende utilizar la pseudoboehmita como precursora de la alúmina para obtener un material estructural del compuesto  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ / $Al_2O_3$  con buenas propiedades mecánicas y térmicas comparables con las obtenidas por otras investigaciones donde se parte de materias primas con un valor agregado alto o con técnicas de procesamiento complicadas. También se pretende obtener a partir de la misma pseudoboehmita  $\alpha$ - $Al_2O_3$  nanométrica mediante el procesamiento de la parte II y utilizarla como siembra en monolitos de la misma pseudoboehmita para la obtención de cuerpos de alúmina con características de microestructurales controladas, principalmente cambiando el crecimiento vermicular característico de la alúmina por un crecimiento de grano homogéneo y denso.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS

#### PARTE I

En este capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental de este proyecto. Estos resultados se presentan de acuerdo con las etapas de experimentación. Primeramente, se presentan los resultados de la 'Parte I' presentado en la Figura II.1, donde se describe brevemente la materia prima utilizada, se presentan los resultados de la determinación del potencial zeta y del diseño experimental. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos del procesamiento y la caracterización de los compósitos y se hace la discusión correspondiente de esta primera parte. Finalmente se continúa con la presentación de los resultados obtenido para la producción de semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figura II.2) a partir de la misma pseudoboehmita.

#### III.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS EMPLEADOS COMO MATERIA PRIMA.

Los polvos comerciales de circonia y el polvo de pseudoboehmita fueron caracterizados determinándoseles su densidad (método del picnómetro), tamaño de partícula, área superficial específica y el contenido de fases por difracción de rayos X. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla III.1, en la que se presentan las características principales de cada uno de los polvos. En el caso de la pseudoboehmita, con el objeto de determinar el contenido residual de impurezas debidas al proceso, se determinó también el contenido de azufre, porcentaje de humedad y pérdidas por calcinación.

Tabla III.1. Características de los polvos precursores iniciales.

	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (semillas)
Compañía	Tosoh	Taimei
Denominación	TZ-3YS	Taimicron
Pureza	3%mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fases Presentes	65% t + 35% m	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	5.0	3.92
Tamaño de partícula (μm)	0.37	0.23
Superficie específica (m <sup>2</sup> /gr)	7.0	10
PSEUDOBOEHMITA (U.G)*		
Densidad	2.0 gr/cm <sup>3</sup>	
Superficie específica	216.3 m <sup>2</sup> /gr	
Tamaño de aglomerado de partículas (antes del tratamiento mecanoquímico)	4.91 μm	
% humedad	3.45 %	
% Pérdidas por calcinación	19.0 %	
% Azufre	0.33 %	

\* Universidad de Guanajuato.

En la Figura III 1, se presenta el difractograma de los polvos de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados como siembra. Todos los picos presentes en el difractograma pertenecen sólo a la fase α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los difractogramas obtenidos para los polvos de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de pseudoboehmita se muestran en la Figura III.2. El difractograma correspondiente al polvo de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZTY) presenta los picos característicos a las fases monoclinica (m) y tetragonal (t) ( 65% t + 35% m). En el difractograma de la pseudoboehmita (PB) se pueden observar los picos característicos de la boehmita, pero ensanchados, debido a la baja cristalización de esta fase (pseudoamorfa), de donde se deriva el nombre de pseudoboehmita

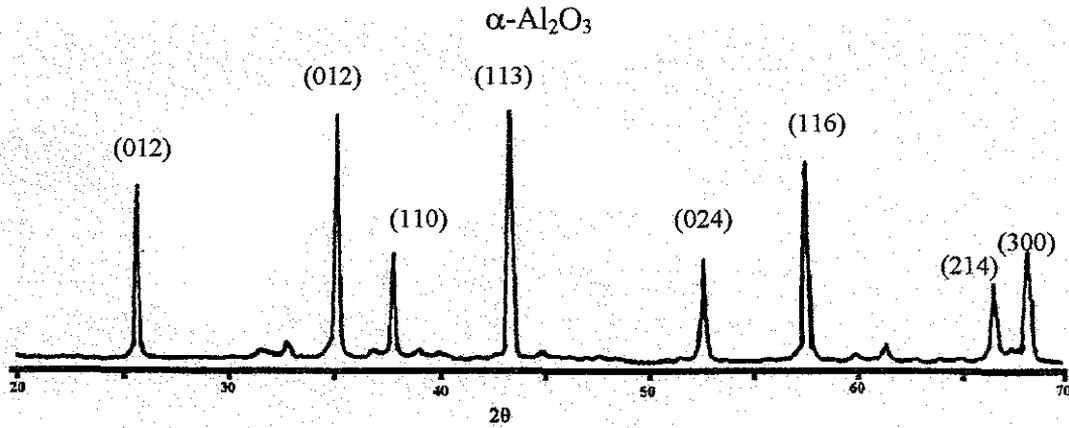


Figura III.1. Difractograma de los polvos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizados como siembra.

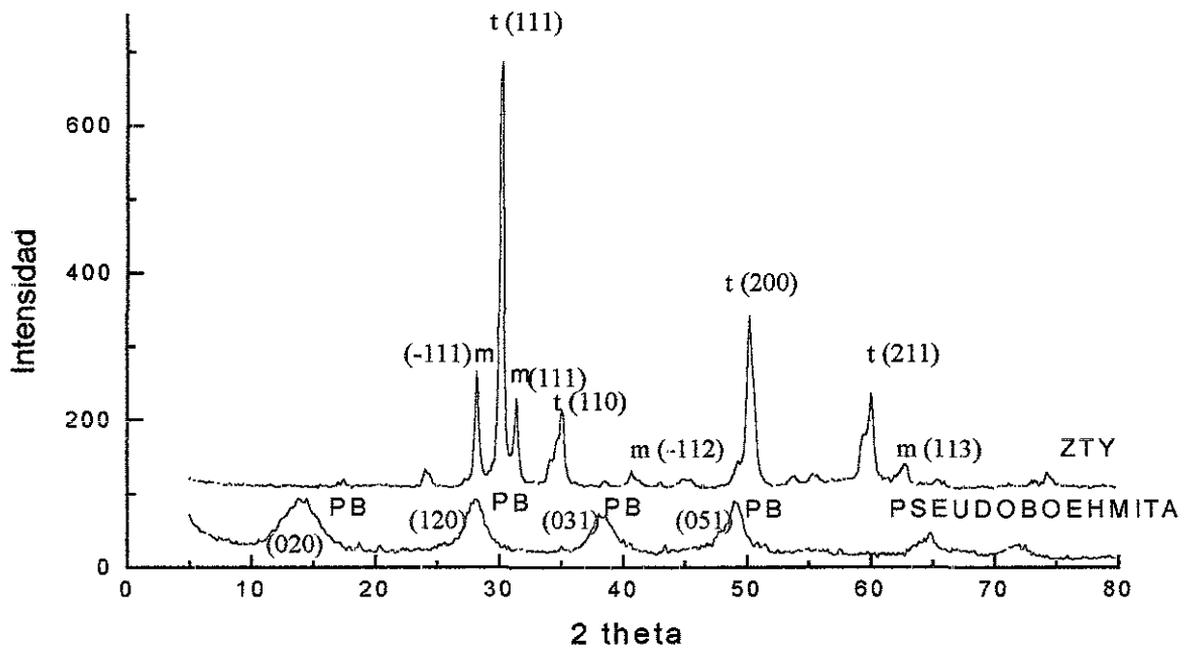
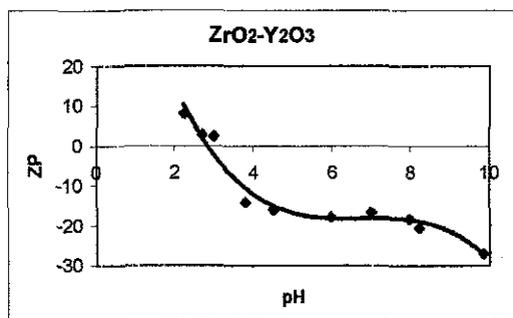


Figura III.2. Difractogramas de los polvos de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  y pseudoboehmita iniciales.

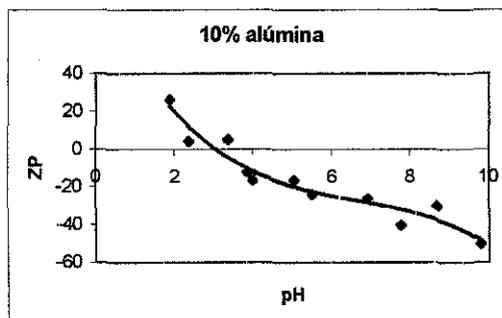
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.2. RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DEL POTENCIAL ZETA DE LAS SUSPENSIONES PRECURSORAS DE LOS COMPÓSITOS.

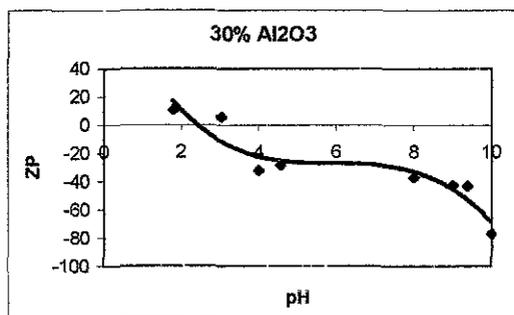
En las gráficas de la Figura III.3, se presentan las curvas de potencial zeta obtenidas para cada una de las composiciones en estudio



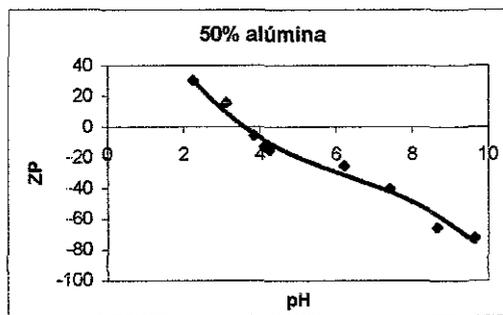
(a)



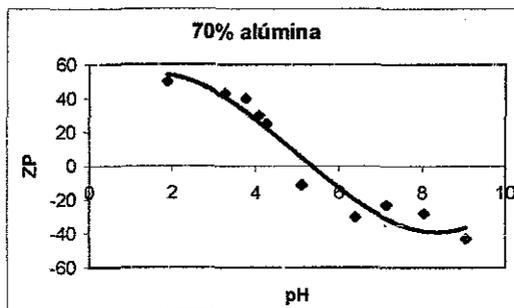
(b)



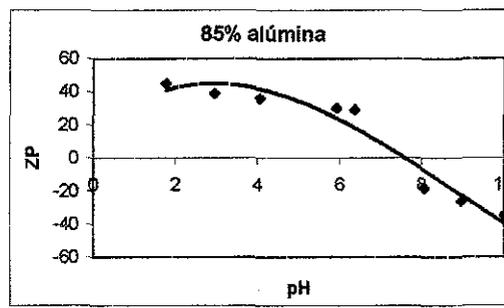
(c)



(d)



(e)



(f)

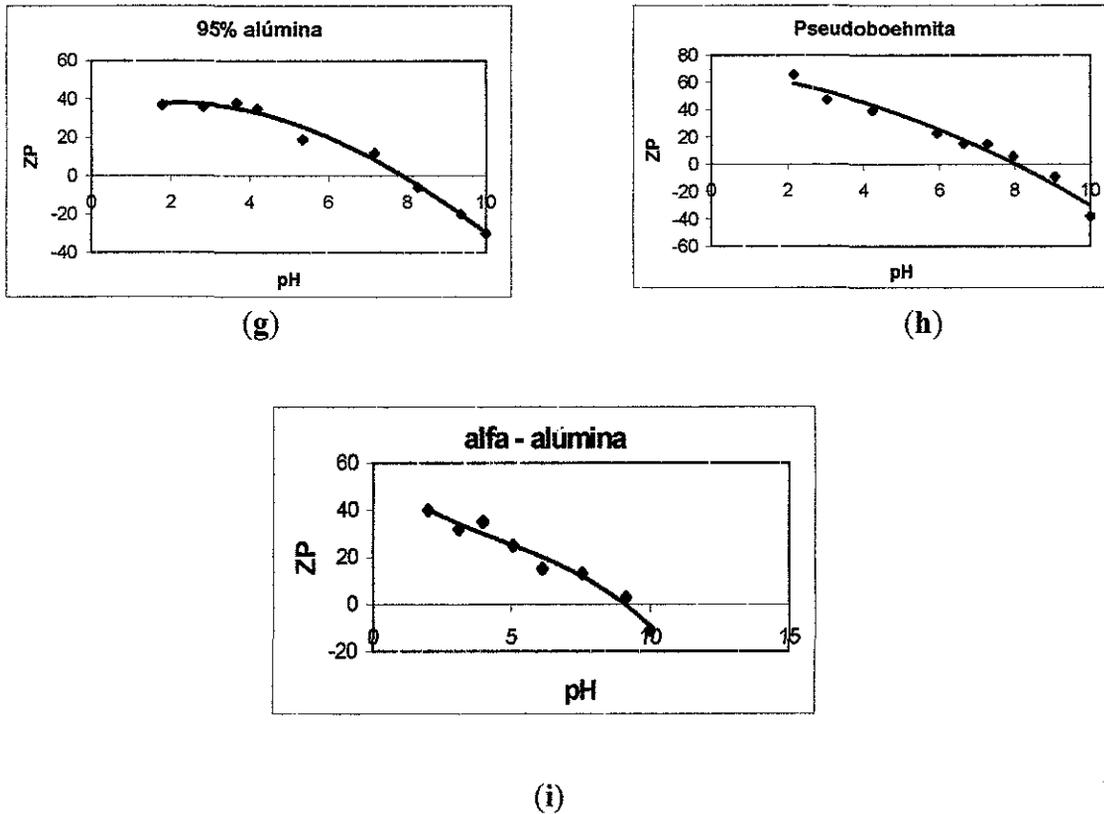


Figura III.3. Curvas de potencial zeta, ZP a) ZTY, b) SDI10, c) SDI30, d) SDI50, e) SDI70, f) SDI85, g) SDI95, h) SDI100 y i) S $\alpha$ A.

Como se puede observar en las gráficas anteriores, en las composiciones que contienen mayor cantidad de pseudoboehmita el punto isoeléctrico (este valor corresponde al cruce de la curva con el eje 'x') se desplaza hacia la región básica y el ZP mayor se encuentra en la región ácida. Por el contrario, en las composiciones que tienen mayor cantidad de circonia el punto isoeléctrico se desplaza hacia los pH ácidos y su mayor ZP se encuentra en la región básica. En la Tabla III.2 se presenta el valor del punto isoeléctrico de cada una de las muestras. El comportamiento del ZP de las semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. III.3i) es muy similar al de la pseudoboehmita (Fig. III.3h), por lo que la influencia entre estos dos componentes se puede considerar despreciable al comparar con la influencia entre la ZTY y la SDI100, donde se nota claramente el desplazamiento de las curvas potencial zeta vs. pH en función del contenido.

Tabla III.2. Valores del pH en el punto isoeléctrico.

Muestra	ZTY	SDI10	SDI30	SDI50	SDI70	SDI85	SDI95	SDI100	S $\alpha$ A
pH (ZP)	2.8	3.0	2.5 (3.0)*	3.6	5.3	7.6	7.9	8.0	9.1

\*Siguiendo los puntos experimentales

Para que pueda existir buena dispersión de las partículas en la suspensión, y así garantizar una buena distribución de los componentes, es necesario que los potenciales zeta estén lejos del punto isoeléctrico. De esta manera, se concluyó que las suspensiones de los polvos ZTY, SDI10, SDI30 y SDI50 presentan las mejores condiciones para una mejor dispersión en el rango de pH de 1.8-2.2. Para las demás composiciones (SDI70, SDI85, SDI95 y SDI100) el mejor pH está entre 9 y 10. Cabe mencionar que la muestra SDI70 presenta un ZP alto en ambos extremos, pero es más estable a pH ácido

Con las mejores condiciones de pH optimizadas por el ZP se formularon las suspensiones precursoras de los compósitos antes de entrar al equipo de secado con lo cual se tuvo mayor seguridad de que en cada uno de los aglomerados producto del spray-dryer, existan tanto partículas de circonia como de pseudoboehmita y semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> distribuidas homogéneamente.

### III.3. RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL 2<sup>K-1</sup> PARA LA PREPARACIÓN DE POLVOS PRECURSORES.

En este sub-capítulo se presentan los resultados obtenidos de cada diseño experimental propuesto para cada compósito. En el Apéndice B se da una descripción completa del diseño experimental usado en este trabajo.<sup>[129-131]</sup> También se muestran los valores de las variables de entrada en el nivel alto (+) y bajo (-) utilizadas en el diseño experimental 2<sup>3-1</sup> utilizado en el secador por pulverización (Spray-Dryer) para cada composición, así como los valores de las variables de coordinación (Tabla 2, Apéndice B).

Antes de entrar en la presentación de resultados se da una breve descripción del arreglo del diseño experimental fraccionario usado (2<sup>k-1</sup>, donde: 2 significa los niveles alto y bajo) de las

variables de entrada y  $k$  es el número de variables de entrada utilizadas (en este caso  $k=3$ ). Las variables de entrada fueron: Concentración de sólidos en la suspensión (variable A), presión de aspersión en la boquilla (variable B) y temperatura de salida de la cámara de secado (variable C). El número de experimentos para cada diseño fue de 4, debido a que se hizo la mitad ( $1/2$ ) del diseño completo ( $2^k$ ) Para encontrar la mejor combinación de variables involucradas en la etapa de secado en el spray-dryer se eligieron como variables de respuesta la densidad en verde, el área superficial específica BET y el diámetro promedio de aglomerado.

En las Tablas III.3-III.5 se presentan los valores de las variables de respuesta: densidad en verde de los polvos prensados (Tabla III.3), área superficial específica (Tabla III.4) y diámetro promedio de los aglomerados (Tabla III.5) de los polvos precursores de las cuatro corridas del diseño experimental de cada una de las composiciones.

Tabla III.3 Valores de la densidad en verde de los polvos prensados de las cuatro corridas del diseño experimental de cada una de las composiciones.

DENSIDAD EN VERDE (g/cm <sup>3</sup> )								
CORRIDA	ZTY	SDI10	SDI30	SDI50	SDI70	SDI85	SDI95	SDI100
1	2,9643	3,1226	2,7716	2,3376	2,0391	1,9107	1,7485	1,7338
2	2,2765	3,1187	2,8062	2,321	2,0658	1,8699	1,7779	1,7459
3	2,4613	3,0775	2,5684	2,3619	2,103	1,8438	1,8225	1,7182
4	3,0289	2,7525	2,7061	2,3259	2,0264	1,9189	1,7746	1,6231

Tabla III.4. Valores del área superficial específica de los polvos precursores de las cuatro corridas del diseño experimental de cada una de las composiciones.

AREA SUPERFICIAL ESPECIFICA BET, (m <sup>2</sup> /g)								
CORRIDA	ZTY	SDI10	SDI30	SDI50	SDI70	SDI85	SDI95	SDI100
1	5,427	23,626	39,874	77,735	108,806	124,151	130,563	174,205
2	5,184	24,5	41,402	77,219	100,188	134,682	138,882	175,62
3	5,517	23,807	54,798	78,052	98,373	133,637	144,125	148,974
4	5,372	20,773	54,833	80,645	83,195	118,251	148,406	152,069

Tabla III.5. Valores de diámetro promedio de los aglomerados de las cuatro corridas del diseño experimental de cada una de las composiciones.

DIAMETRO MEDIO DE LOS AGLOMERADOS (µm)								
CORRIDA	ZTY	SDI10	SDI30	SDI50	SDI70	SDI85	SDI95	SDI100
1	0.61	0.83	2.06	1.95	2.91	3.05	2.56	2.96
2	0.76	0.79	1.47	1.91	1.94	1.98	1.82	2.32
3	0.63	0.73	2.00	1.58	2.74	2.54	2.59	2.66
4	0.70	0.89	1.97	1.68	2.40	2.48	2.35	2.40

**Ejemplo de cálculo estadístico:**

Con el arreglo correspondiente de las variables de entrada A, B y C del diseño experimental y los valores reales correspondiente a los niveles alto y bajo (+ y -, respectivamente) se puede conformar la siguiente matriz codificada (Tabla III.6) para la muestra SDI95 y la variable de respuesta  $y_1$  (densidad en verde).

Tabla III.6. Matriz codificada para la muestra SDI95.

A	B	C	Corrida	A	B	C	$y_1$
+	-	-	1	20	1.5	80	1,7485
-	+	-	2	15	2.5	80	1,7779
-	-	+	3	15	1.5	90	1,8225
+	+	+	4	20	2.5	90	1,7746

En el ejemplo seleccionado, se muestra el procedimiento estadístico para la composición de 95 % en peso de alúmina (SDI95) en el compósito. En la Tabla III.6, se muestra la combinación de las variables independientes y el valor de la densidad en verde como variable de respuesta.

**Cálculo de los efectos A, B y C.**

Para obtener los valores de los efectos A, B y C en su nivel alto y bajo, se promediaron los valores en su nivel alto (+) y bajo (-). Para la columna del efecto A (contenido de sólidos) se suman los valores de densidad en verde o sea de las corridas 1 y 4 (que tienen los valores de nivel alto (+)) y se dividen entre 2. Así,  $(1.7485 + 1.7746)/2 = 1.76155$ , que es el valor que se presenta en la Tabla 7 en la columna del efecto A para el nivel alto (+). De la misma manera, se procedió para todos los demás efectos A, B y C con sus respectivos valores en el nivel bajo (-) y alto (+), como se muestra en la Tabla III.7.

Tabla III.7. Valor de los efectos en cada nivel de la variable independiente.

NIVEL	EFEECTO A	EFEECTO B	EFEECTO C
BAJO	1.8002	1.7855	1.7632
ALTO	1.76155	1.7762	1.7746

Los resultados de la Tabla III 7 indican en que nivel de la variable se tiene mayor efecto, así, la variable A tiene mayor efecto en la densidad en el nivel bajo, la variable B- en el nivel bajo y C- en el nivel alto Pero, la mejor decisión de si la variable de entrada es significativa o no, se tendrá con el cálculo de los efectos y la t de estudent ( $t_{cal}$ ) de cada variable, y además se elija una significancia para poder obtener una t de estudent tabulada ( $t_{tab}$ ). Con la comparación de las t de estudent calculada y tabulada se podrá descartar las variables no significativas o que no tienen un mayor efecto en la variable de respuesta.

Los resultados de la Tabla III.7, sólo nos dicen en que nivel de cada variable hay un mejor efecto, para obtener el efecto global es necesario realizar las combinaciones lineales para estimar los efectos principales de **A**, **B** y **C** sobre la variable de salida de la densidad en verde y de acuerdo a las ecuaciones 1-3, así:

$$I_A = 1/2 (1.7485 - 1.7779 - 1.8225 + 1.7746) = \underline{-0.03865}$$

$$I_B = 1/2 (-1.7485 + 1.7779 - 1.8225 + 1.7746) = \underline{-0.00925}$$

$$I_C = 1/2 (-1.7485 - 1.7779 + 1.8225 + 1.7746) = \underline{0.03535}$$

Con estos valores de los efectos, se puede ya señalar que las variables más significativas son A y C. Con estas variables, se puede construir una gráfica de superficie; observando las combinaciones de los niveles de las variables se puede ver la tendencia de la variable de respuesta a incrementarse, según se muestra en la Figura III.4. La tendencia de la densidad a incrementarse tiene lugar cuando se combina un menor contenido de sólidos y una mayor temperatura de salida. De esta manera, teniendo los valores de los efectos en cada nivel, el efecto global y la gráfica de superficie con las variables de mayor efecto, se puede hacer una mejor interpretación del efecto de cada variable de entrada sobre la variable de salida.

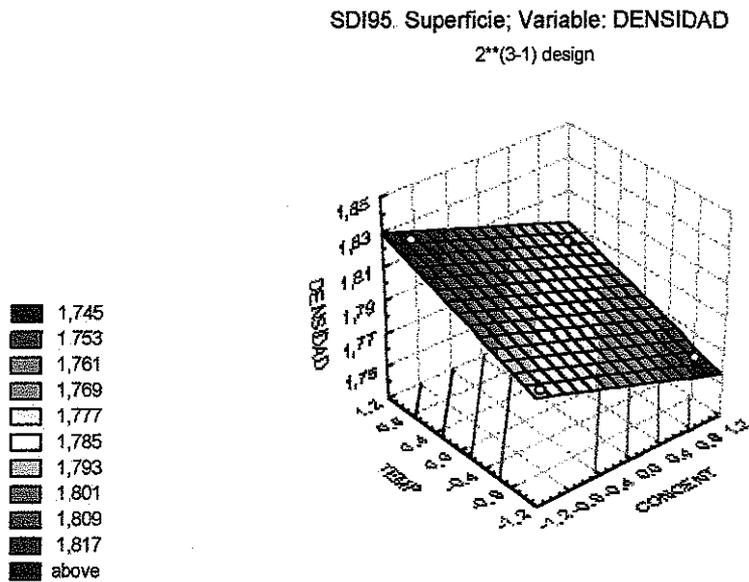


Figura III 4. Gráfica de superficie de las variables, contenido de sólidos y temperatura de salida

Calculando  $\hat{y}$ ,  $S_{bj}$  y  $t_{cat}$  de acuerdo con las ecuaciones 6-10, resulta:

$$\hat{y} = 1.7808, S_{bj} = 0,01329, t_{calc}(A) = 2.9066, t_{calc}(B) = 0.69564, t_{calc}(C) = 2.65847$$

Puesto que  $t_{calc}$  de A y C son mayores que  $t_{tab}$  ( $=2.353$ ) para una significación de 95 %, solamente éstas variables son significativas, la variable B no representa gran influencia sobre la variable de respuesta de la densidad en verde.

Los valores de los coeficientes de la ecuación (1) del modelo de regresión lineal son:

$$B_0 = 1.7808; B_A = -0.0193; B_C = 0.01765.$$

La ecuación del modelo de regresión, para el compuesto con 95%  $Al_2O_3$ , resulta ser:

$$y_c = 1.7808 - 0.0193 X_A + 0.01765 X_C \quad \text{Ec 7}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la Tabla III 8, se presentan los resultados calculados de la densidad en verde por la ecuación (7) de las cuatro corridas, así como los datos experimentales observados,  $y(\text{exp})$ , el error en cada corrida y el error promedio

Tabla III 8. Valores experimentales,  $y(\text{exp})$  y calculados,  $Yc(\text{calc})$  de la densidad en verde de los aglomerados compactados.

No. corrida	$y(\text{exp})$	$Yc(\text{calc})$	$ \text{Error} (\%) $	Error promedio (%)
1	1.7485	1.7867	0.2674	0.2597
2	1.7779	1.8455	0.2573	
3	1.8225	1.7933	0.2593	
4	1.7746	1.6975	0.2550	

Se puede observar que no existe diferencia significativa entre los valores observados y los calculados puesto que el modelo propuesto dá valores cercanos a los experimentales. La selección final de la mejor combinación de variables se llevó a cabo cuando se analizaron también las demás variables de respuesta. Siguiendo el mismo procedimiento de cálculo para las demás composiciones y teniendo como variables de respuesta la densidad en verde, el área superficial específica BET y el diámetro medio de aglomerado, se obtuvieron los ocho modelos para cada una de las variables dependientes. En las Tablas III.9, IV.10 y III.11 se presentan los modelos respectivos.

Tabla III 9. Modelos lineales obtenidos para la variable de respuesta, densidad en verde y el error promedio.

Nº	Muestra	Densidad en verde, $\text{gr}/\text{cm}^3$	Error promedio, (%)
1	ZTY	$y = 2,6827 + 0.3138 X_A$	2.4922
2	10% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$y = 3,0178 - 0.1028 X_C$	2.8272
3	30% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$y = 2.7131 - 0.0758 X_C$	1.6164
4	50% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$y = 2.3366 - 0.0132 X_B$	0.3113
5	70% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$y = 2.0585 - 0.0258 X_A$	0.6023
6	85% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$y = 1.8858 + 0.0290 X_A$	0.4584
7	95% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$y = 1.7808 - 0.0193 X_A + 0.0176 X_C$	0.2597
8	100% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$y = 1.7052 - 0.0346 X_C$	1.5981

Tabla III 10. Modelos lineales obtenidos para la variable de respuesta, área superficial específica y el error promedio.

Nº	Muestra	Area Superficial Específica BET, $m^2/gr$	Error promedio, (%)
1	ZTY	$y = 5.375 - 0.0971 X_B$	2.4922
2	10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 23.1765 - 0.977 X_A - 0.8865 X_C$	2.3393
3	30%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 47.7267 + 7.0887 X_C$	0.9563
4	50%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 78.4127 + 0.7772 X_A + 0.9357 X_C$	0.6623
5	70%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 97.6405 - 5.949 X_B - 6.8565 X_C$	1.6956
6	85%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 127.6803 - 6.4793 X_A$	1.4124
7	95%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 140.494 + 5.7715 X_C$	2.2771
8	100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 162.717 - 12.1955 X_C$	0.7163

Tabla III 11. Modelos lineales obtenidos para la variable de respuesta, diámetro promedio de los aglomerados y el error promedio.

Nº	Muestra	Diámetro promedio de los aglomerados, $\mu m$	Error promedio, (%)
1	ZTY	$y = 0.675 + 0.055 X_B$	2.8649
2	10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 0.81 + 0.05 X_A$	2.8649
3	30%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 1.875 + 0.14 X_A - 0.155 X_B$	5.9766
4	50%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 1.78 - 0.15 X_C$	2.0533
5	70%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 2.4975 - 0.3275 X_B$	3.7231
6	85%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 2.5125 + 0.2525 X_A - 0.2825 X_B$	0.1018
7	95%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 2.33 - 0.245 X_B$	6.7505
8	100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 2.585 - 0.225 X_B$	3.5243

En la tabla III.12, se muestran los niveles sugeridos por el diseño experimental de cada variable. Estos niveles fueron elegidos a partir de los modelos obtenidos para cada variable de respuesta

Tabla III.12. Combinación de los valores de las variables independientes sugeridas por los modelos del diseño experimental para cada una de las variables de respuesta.

Composición	Densidad en verde, g/cm <sup>3</sup>			Área superficial específica, m <sup>2</sup> /g			Diámetro promedio de aglomerado, μm		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
<b>ZTY</b>	20				1.5			1.5	
<b>SDI10</b>			80	12		80	12		
<b>SDI30</b>			80			90	6.8	2.5	
<b>SDI50</b>		1.5		6.6		90			90
<b>SDI70</b>	10				1.5	80		2.5	
<b>SDI85</b>	13.5			9.5			9.5	2.5	
<b>SDI95</b>	9		90			90		2.5	
<b>SDI100</b>			80			80		2.5	

Analizando la Tabla III.12, se puede observar como se relacionan las tres variables de respuesta. La densidad en verde y el área superficial específica están relacionadas con el diámetro promedio de aglomerado: a menor diámetro, mayor será el empaquetamiento de los aglomerados durante la etapa de compactación y mayor será el área superficial específica BET (ASE). Hay que tomar en cuenta que el ASE es inversamente proporcional al tamaño del aglomerado, suponiendo que el aglomerado es esférico. En este trabajo se compactaron los polvos frescos obtenidos del spray-dryer, por lo que estos polvos aglomerados son suaves y fácilmente se pueden deformar durante esta etapa de formado. En el caso de que los polvos aglomerados fueran tratados térmicamente para obtener fases intermedias de la alúmina, deberán obtenerse en las mejores condiciones para obtener un diámetro menor, ya que los aglomerados al ser tratados térmicamente se endurecen y necesitan una mayor presión para deformarlos.

Los criterios que se tomaron para elegir las mejores condiciones de obtención de los polvos aglomerados, fueron principalmente la densidad en verde y el diámetro medio con el objetivo de obtener muestras compactadas de alta densidad. La combinación de las variables de entrada y sus niveles se muestran en la Tabla III.13 con sus valores reales. Se puede observar que en los compósitos SDI30 y SDI85 la temperatura de salida y el contenido de sólidos, respectivamente,

corresponden con la variable de densidad, y en el compósito SDI70 la variable de presión corresponde con la variable del diámetro promedio. En los demás compósitos la combinación de niveles no interviene entre las variables de respuesta. En la Tabla III 14, se muestran los valores de las variables de salida en las condiciones elegidas para la obtención de los polvos precursores que serán los que darán continuidad a este trabajo.

Haciendo una comparación entre los valores obtenidos en las cuatro corridas del diseño experimental y los presentados en la Tabla III 14, se puede decir que efectivamente los modelos propuestos funcionan, pudiéndose mejorar la densidad dentro de los rangos seleccionados de las variables de entrada. También en los resultados de ASE y diámetro promedio se observan estas mejoras. Para futuros trabajos, tomando en cuenta estos resultados, se puede continuar la optimización de cualquiera de las variables de respuesta y en cualquier compósito, haciendo diseños compuestos centrales y pasos de ascensión o descensión, según sea el caso. También cabe mencionar que hay ciertas limitaciones en el equipo de secado que impiden variar las variables, como es el caso del contenido de sólidos mayor que el nivel superior donde es prácticamente imposible, debido a que la boquilla de aspersión se obstruye.

Tabla III.13. Valores reales de las variables independientes del secador por aspersión.

Muestra	Concentración de sólidos "A", (% peso)	Presión de aspersión "B", (kg/cm <sup>2</sup> )	Temperatura de salida "C", (°C)
ZTY	20	1.5	80
SDI10	12	2.5	80
SDI30	6.8	2.5	80
SDI50	6.6	1.5	90
SDI70	10	2.5	80
SDI85	13.5	2.5	80
SDI95	9	2.5	90
SDI100	8.75	2.5	80

Tabla III.14. Valores de las variables de salida en las condiciones sugeridas por el diseño experimental.

MUESTRA	DENSIDAD EN VERDE (g/cm <sup>3</sup> )	ASE (m <sup>2</sup> /gr)	DIÁMETRO PROMEDIO (μm)
ZTY	3.05	5.70	0.62
SDI10	3.08	25.17	0.78
SDI30	2.84	59.20	1.59
SDI50	2.56	87.58	1.70
SDI70	2.22	126.44	2.15
SDI85	2.09	155.70	2.23
SDI95	1.92	144.07	2.10
SDI100	1.85	197.27	2.30

#### III.4. ANÁLISIS POR MEB DE LOS POLVOS PRECURSORES.

Las características importantes que deben reunir los polvos precursores de cualquier material que vaya a ser compactado, y que el objetivo sea alcanzar el máximo empaquetamiento, es que tienen que ser de morfología esférica, con una distribución homogénea y lo más fino posible. Los polvos aglomerados, producto de spray-dryer, cumplen con estas características si se controlan de manera adecuada las variables involucradas. En la Figura III 5, se presentan dos tipos de forma de aglomerados característicos de spray-dryer. La Figura III 5a muestra un aglomerado esférico formado por las partículas individuales de los componentes del compuesto; ésta es una característica que se prefiere para un mejor acomodo durante la compactación. La Figura III 5b, muestra un aglomerado en forma de dona, formado de las mismas partículas que el aglomerado esférico; este tipo de aglomerados no es deseable en el momento de la compactación. Si bien es cierto que los aglomerados frescos producto de spray-dryer son suaves y que pueden deformarse fácilmente, puede ser que la presión de compactación no sea la suficiente para deformar y llenar el hueco de una dona, o que otro aglomerado o partícula menor o igual al tamaño del hueco no entre en este para llenar y no dejar porosidad.

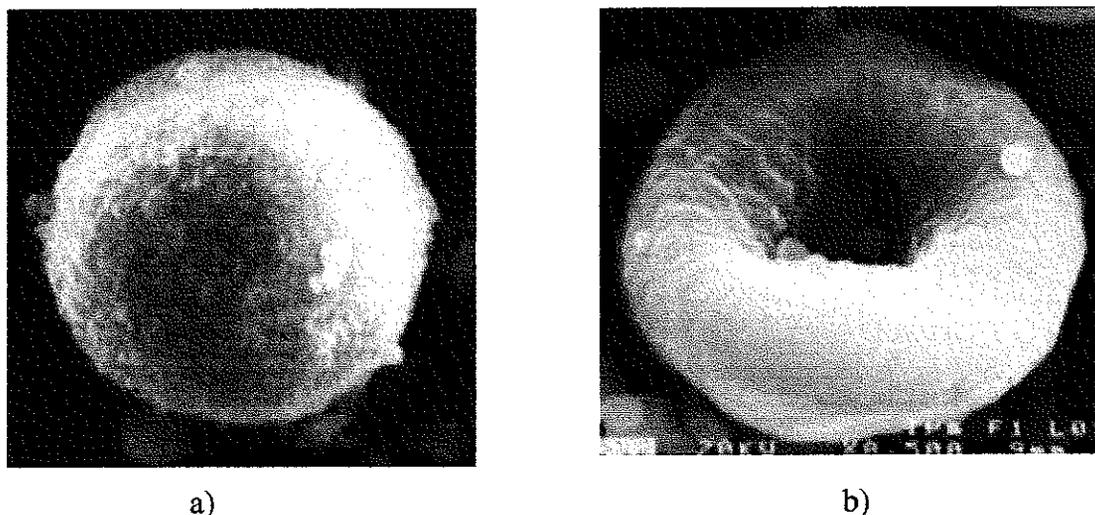
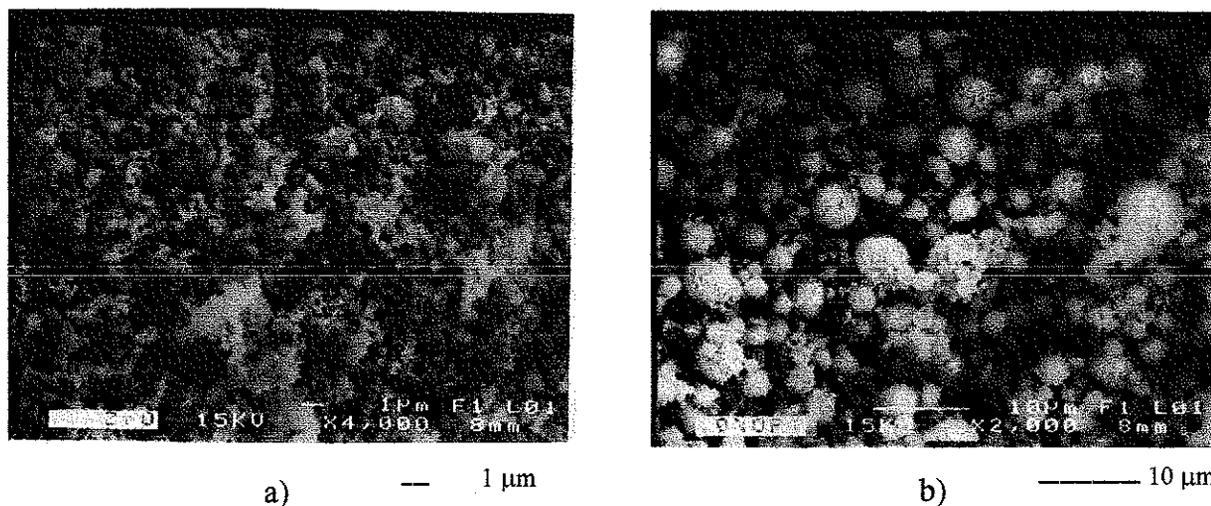


Figura III.5. Formas de aglomerados de spray-dryer típicas a) esfera y b) dona.

En la Figura III.6, se presentan las micrografías correspondientes a cada una de las composiciones de cada compuesto. Estas representan las corridas sugeridas por los modelos obtenidos del diseño, donde podemos obtener mejor grado de compactación. Una característica importante es el efecto de la pseudoboehmita en el grado de aglomeración. Los polvos de la muestra ZTY (Fig. III.6a) tienen 2% en peso de goma arábiga como ligante, sin embargo, la aglomeración no está bien definida, muchas de sus partículas individuales permanecen como tales. A partir de la muestra SDI10 (Fig. III.6b) que tiene 10% en peso de alúmina en forma de pseudoboehmita la aglomeración está ya bien definida, demostrando de este modo el efecto de la pseudoboehmita como ligante inorgánico.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

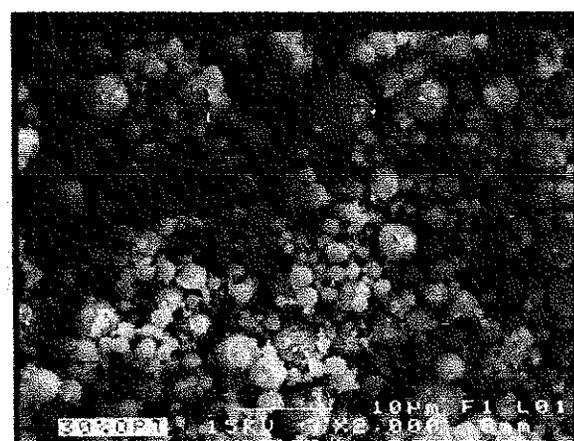
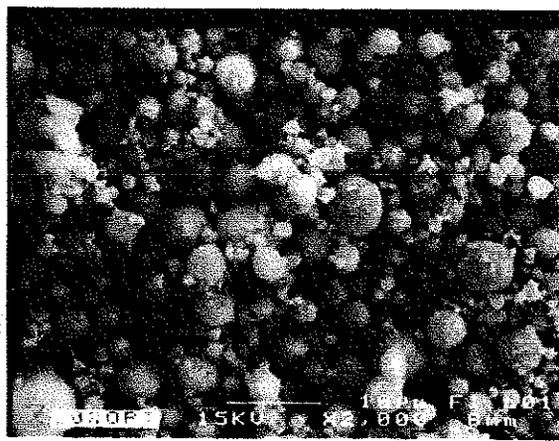
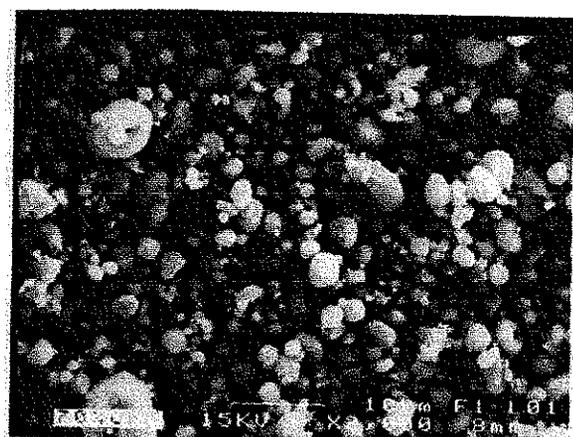
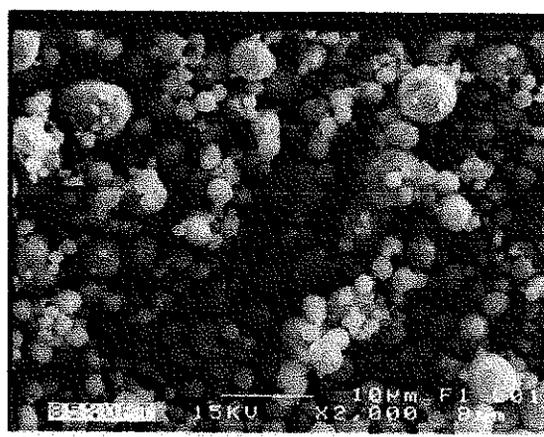
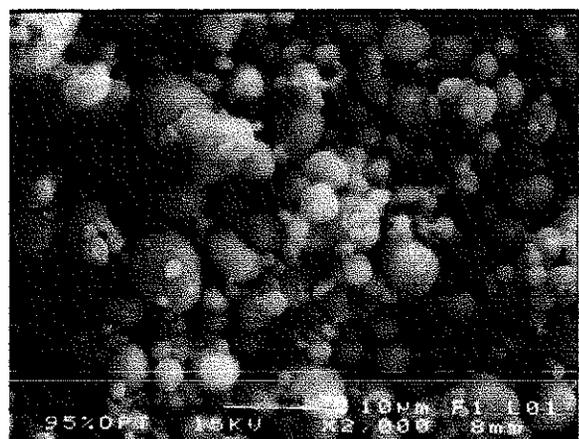
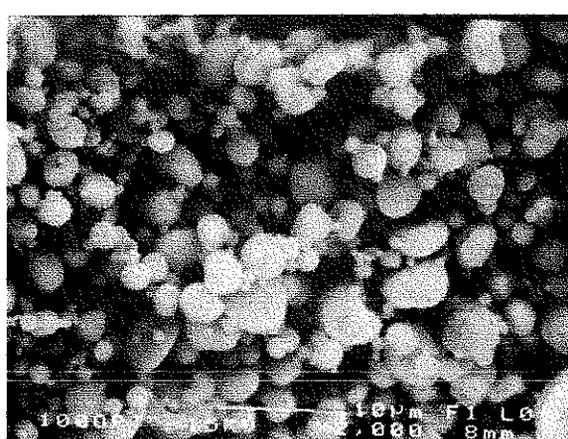
b) ——— 10  $\mu$ md) ——— 10  $\mu$ me) ——— 10  $\mu$ mf) ——— 10  $\mu$ mg) ——— 10  $\mu$ mh) ——— 10  $\mu$ m

Figura III.6. Micrografías de polvos aglomerados obtenidos con las condiciones sugeridas por el diseño experimental a) ZTY, b) SDI10, c) SDI30, d) SDI50, e) SDI70, f) SDI85, g) SDI90 y h) SDI100

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Durante las corridas del diseño experimental se obtuvieron polvos en los cuales se podía apreciar cierta cantidad de aglomerados en forma de dona (micrografías no mostradas aquí), que eran más apreciables al aumentar el contenidos de pseudoboehmita. Con las condiciones sugeridas por el diseño experimental se pudo evitar en gran medida la formación de estos aglomerados en forma de dona, como se puede ver en las Figuras III.6b-III.6h, donde la forma de aglomerado que prevalece es la esférica que va desde tamaños submicronicos hasta algunos aglomerados entre 7 y 8  $\mu\text{m}$  en las muestras con mayor cantidad de pseudoboehmita. Aunque en las muestras SDI70 y SDI85 (Figs. III.6e y III.6f) se aprecian algunos aglomerados en forma de dona, pero en menor cantidad que en los polvos de las corridas de los diseños de estas composiciones.

### **III.5. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS PRECURSORES POR DRX.**

En la Figura III.7, se muestran los difractogramas de los polvos precursores de los compósitos. Las señales que se observan corresponden a la fases de pseudoboehmita con los picos ensanchados debido a la baja cristalinidad (SDI100) y las fases de la circonia tetragonal (t) y monoclinica (m) correspondientes a la  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (ZTY). Como puede observarse, la pseudoboehmita es detectable a partir del compósito SDI50 donde presentan todas las fases de sus componentes y sólo varía su intensidad de acuerdo con su contenido.

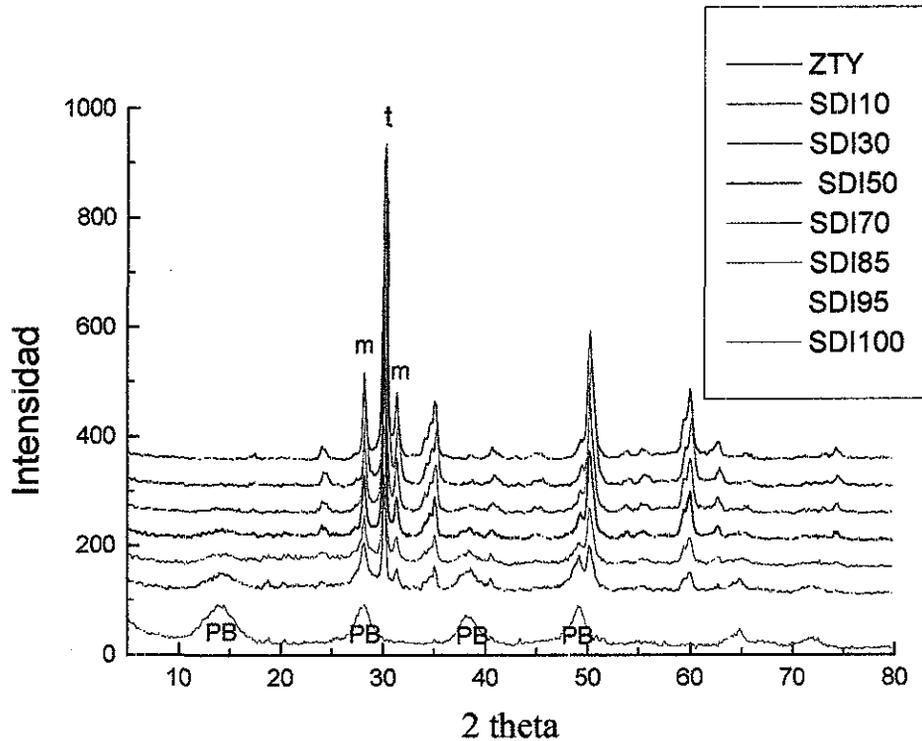
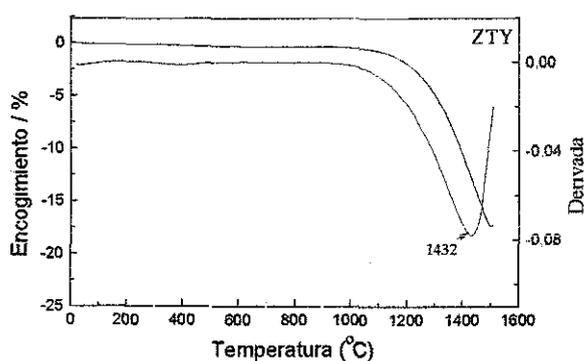


Figura III.7 Difractogramas de DRX de los polvos aglomerados obtenidos en el spray-dryer.

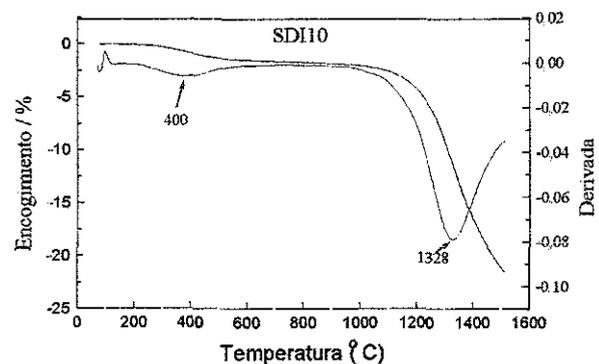
### III.6. DILATOMETRÍA Y CURVAS DE SINTERIZACIÓN DE LOS COMPÓSITOS.

Durante los tratamientos térmicos de los materiales sólidos, además de los cambios de masa y energías de transformación, los materiales presentan también cambios de las dimensiones dependientes de la temperatura. Bajo la variación de temperatura, los materiales pueden mostrar cambios en su longitud o velocidad de expansión como resultado de las transiciones de fase, deshidratación, reacciones de descomposición o procesos de sinterización <sup>[132]</sup> Al igual que otros métodos, para la medición de los cambios de longitud que dependen de la temperatura, la dilatometría juega un papel importante en la práctica, ya que es fácil de llevar a cabo y las posibilidades de operación son flexibles. El cambio de longitud de la muestra durante el calentamiento o enfriamiento se transmite a través de una varilla de empuje a un transductor de desplazamiento inductivo (linear variable displacement transducer, LVDT) y se transforma en una señal eléctrica <sup>[133]</sup>

En la Figura III 8, se presentan los dilatogramas correspondientes a cada una de las composiciones de los compósitos. Se pueden observar claramente las transformaciones de fase que sufre la pseudoboehmita hasta alcanzar la  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , así como las temperaturas iniciales de la sinterización. Analizando la curva correspondiente a la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura (Figura III 8h), entre  $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$  se observa el primer cambio de pendiente pronunciado el cual corresponde a la transformación pseudoboehmita  $\rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ver Tabla I.6). Después la curva cae ligeramente a aproximadamente  $950^\circ\text{C}$ , donde se lleva a cabo la transformación  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Posteriormente la curva decae bruscamente entre  $950^\circ$  y  $1180^\circ\text{C}$ , que corresponde a la transformación  $\theta \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por último, a  $1300^\circ\text{C}$  comienza otra caída también pronunciada que representa el inicio de la sinterización. En la curva de la muestra ZTY solo se observa un cambio de pendiente que se inicia aproximadamente a  $1070^\circ\text{C}$ , este cambio representa la sinterización de la  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , lo que está de acuerdo con las mediciones que realizó Jurgen (2000)<sup>[132]</sup> con circonia dopada con itria. En los demás dilatogramas, se muestran estos mismos cambios en función de la composición. También se puede observar que la circonia retarda los procesos de transformación  $\theta \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la sinterización de la alúmina. Este comportamiento se describe por Adrees y Hendry<sup>[134]</sup> de acuerdo con su modelo que señala la disminución del encogimiento lineal y la velocidad de densificación cuando se incrementa la fracción en volumen de la fase de refuerzo en compósitos de matriz cerámica.



a)



b)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

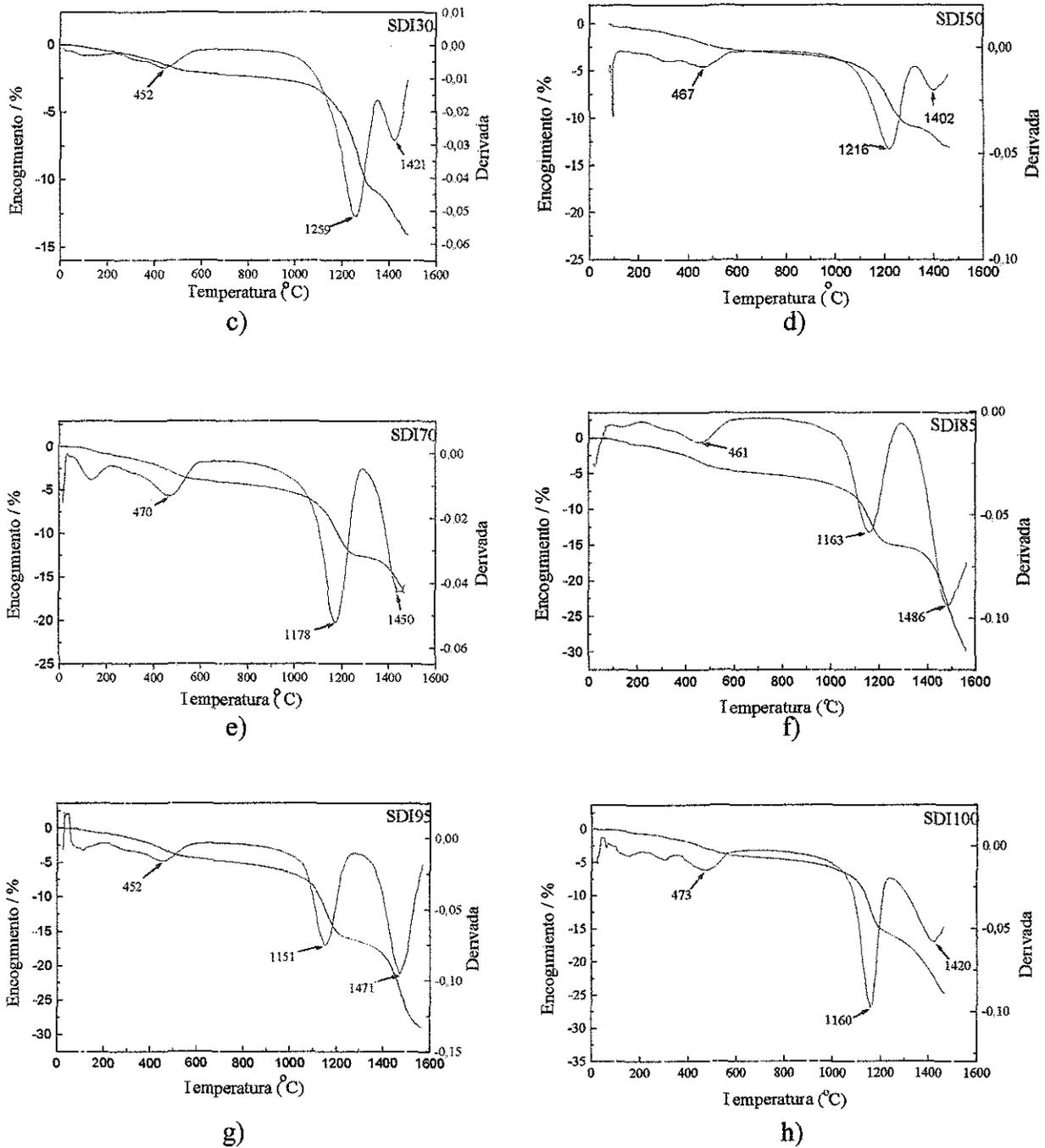


Figura III.8. Curvas dilatométricas de los compósitos de  $ZrO_2-Y_2O_3/Al_2O_3$ : a) ZTY, b) SDI10, c) SDI30, d) SDI50, e) SDI70, f) SDI85, g) SDI90 y h) SDI100  
 Curva negra = encogimiento y curva roja = derivada

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la tabla III 15, se muestran las temperaturas de máxima velocidad de la transformación  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y de sinterización de los compósitos formulados. En la muestra SDI10 es difícil detectar la temperatura de la transformación  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  debido a que durante el inicio de la sinterización de la circonia también se está llevando a cabo la transformación de la alúmina. Este compósito es el que presenta la temperatura más baja de sinterización, debido a que la pseudoboehmita ayuda a que durante el proceso de compactación las partículas tengan mayor grado de empaquetamiento. A partir del compósito SDI30 la definición en los cambios de pendiente es más notoria, y por lo tanto se definen mejor las temperaturas de máxima velocidad.

Tabla III 15. Temperaturas de máxima velocidad de transformación  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sinterización.

Muestra	Temperatura (°C) de máxima velocidad de:	
	Transformación $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Sinterización
ZTY	-	1432
SDI10	-	1328
SDI30	1259	1421
SDI50	1216	1402
SDI70	1178	1450
SDI85	1163	1486
SDI95	1151	1471
SDI100	1160	1420

Otro aspecto importante que se debe apreciar es la influencia de la circonia en la temperatura de sinterización, donde se incrementa en 51°C con tan solo 5% de circonia (SDI95) y 66°C con 15% de circonia (SDI85). Con más de 30% de circonia esta temperatura comienza a disminuir debido a que el cambio de volumen por la sinterización de la circonia tiene un efecto más apreciable. La influencia de la circonia en la transformación  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  no es tan apreciable como en la sinterización de los compósitos con matriz de alúmina. En los compósitos SDI30 y SDI50 las temperaturas de transformación son mayores. Esto se puede explicar como un efecto de sinterización-transformación, donde la sinterización de la circonia es más lenta que la transformación y como la matriz del compósito es circonia. El cambio de volumen en ésta es la que está rigiendo el proceso de encogimiento. Zárate et al (2001)<sup>[135]</sup> midieron el inicio de las temperaturas de transformación y sinterización de muestras de estas mismas composiciones

prensadas isostáticamente a 400 MPa y encontraron resultados similares del comportamiento de los dilatogramas y las temperaturas de transformación y sinterización de las muestras sembradas con  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En las Figuras III 9 y III.10 se muestran las curvas de la densidad de sinterización en función de la temperatura de todas las muestras en el intervalo 1250 - 1550°C. El ciclo de sinterización fue: a una velocidad de 1°C/min hasta 500°C, donde se mantuvo por 1 hr; a partir de aquí la velocidad fue de 3°C/min hasta la temperatura de sinterización, donde se mantuvo durante 2 hr; finalmente, la velocidad de enfriamiento fue de 20°C/min. La velocidad de sinterización al inicio del ciclo fue más lenta, debido a que en este rango de temperatura es donde ocurre la salida de la mayor parte del agua químisorbida que puede provocar microagrietamientos. La velocidad de enfriamiento usada en estos compósitos (20°C/min) es la que generalmente se utiliza en el enfriamiento de cerámicos

Las curvas de densidad verdadera (Figura III 9) muestran a qué temperatura se cierra la porosidad abierta (disminuye la densidad verdadera), dejando poros grandes al inicio, los cuales con el incremento de la temperatura de sinterización se van cerrando. La densidad aparente muestra el avance real de la sinterización del volumen del cuerpo (encogimiento volumétrico en función de la temperatura). Analizando las curvas de densidad verdadera de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  y 10% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se puede observar, que la porosidad abierta se cierra antes en la muestra 10% $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto puede deberse a que la cantidad de alúmina como PB ayuda a un mejor empaquetamiento entre ambas fases y, por lo tanto, se confirma, al igual que en dilatometría, que los contactos entre las partículas son mayores. Después, el cierre de la porosidad abierta se va desplazando hacia mayor temperatura hasta los compósitos 50-95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde aparentemente permanece constante. Aquí también se puede apreciar como la circonia afecta el proceso de sinterización de la alúmina. Esto resulta si comparamos la curva la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura con las curvas correspondientes al contenido 95-50 % $\text{Al}_2\text{O}_3$  donde la eliminación de la porosidad cerrada se efectúa a una temperatura mayor.

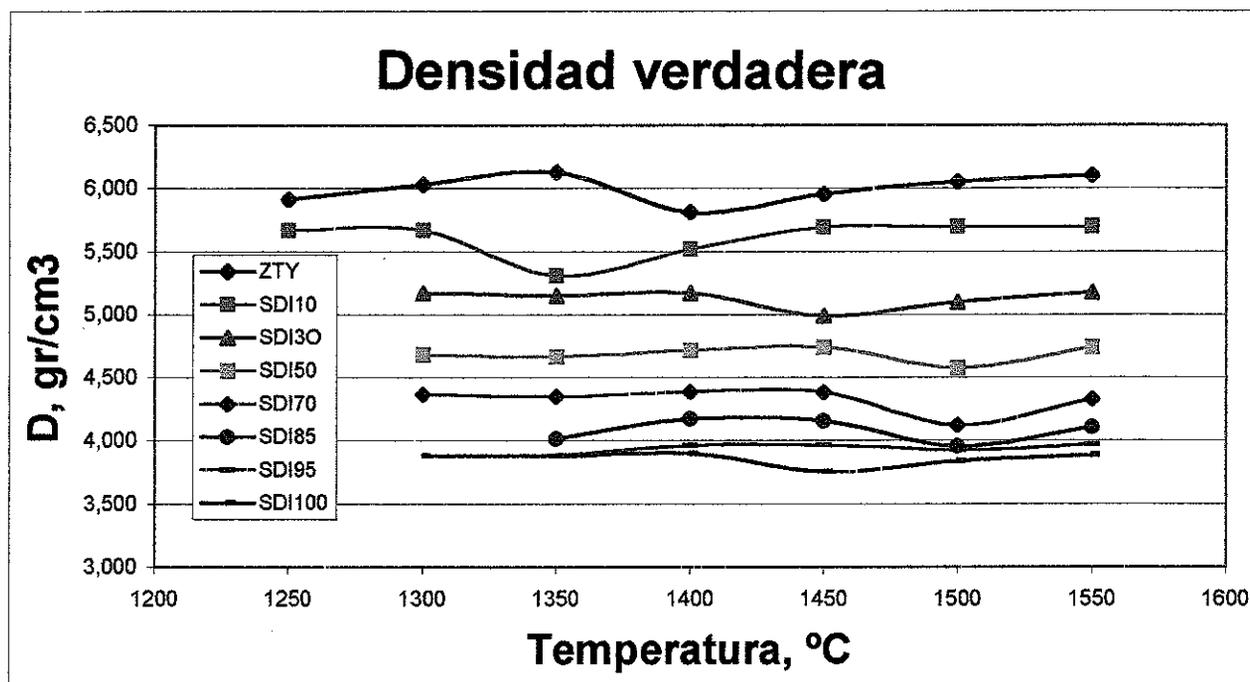


Figura III 9. Curvas de densidad verdadera de los compactos prensados mediante CIP a 200 MPa y sinterizados a diferentes temperaturas.

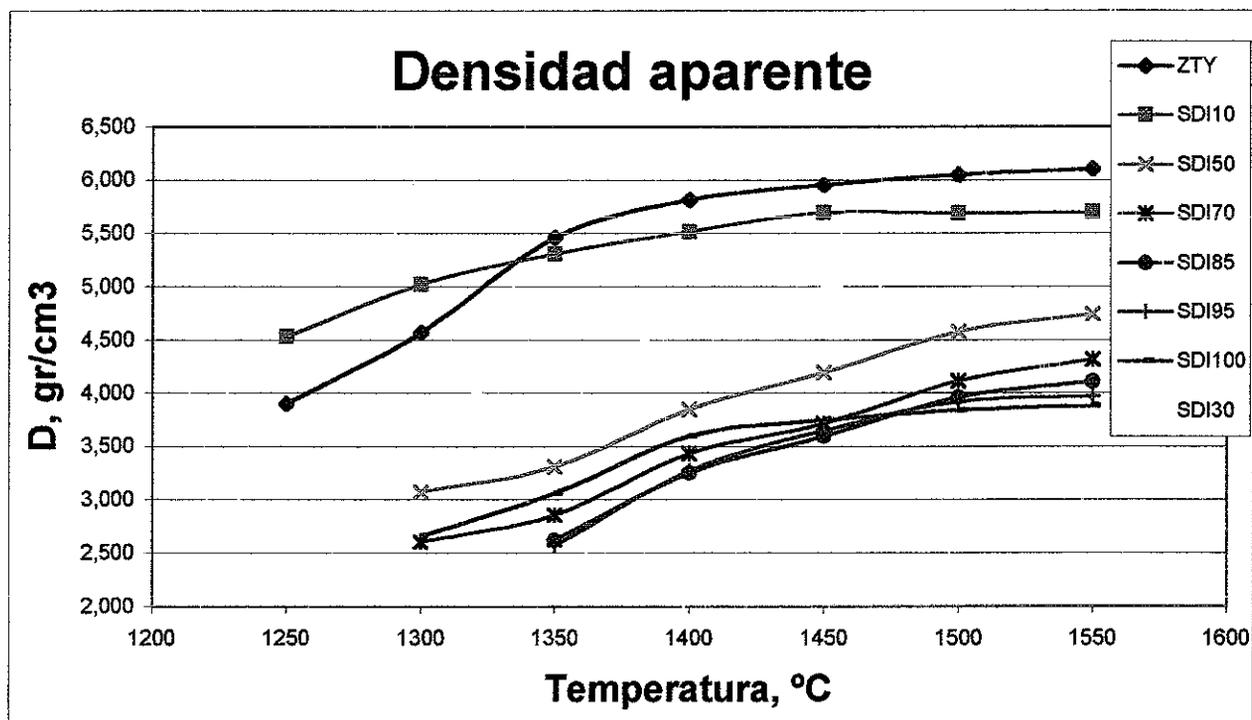


Figura III 10. Curvas de densidad aparente de los compactos prensados mediante CIP a 200 MPa y sinterizados a diferentes temperaturas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En las curvas de densidad aparente (Figura IV 10), se muestra claramente la temperatura a la cual el cuerpo alcanza máxima densidad cercana a la teórica. Estas curvas son de gran ayuda porque podemos elegir la temperatura de sinterización más baja obteniendo alta densidad. Con esto, se puede de alguna manera ahorrar energía para la sinterización y evitar a la vez mayor crecimiento de grano que como material estructural conllevaría a la disminución de propiedades mecánicas.

Las temperaturas para llevar a cabo la sinterización isotérmica se eligieron analizando cada una de las curvas de densidad verdadera y aparente. Estas temperaturas corresponden a una temperatura mayor a la del cierre de porosidad abierta y al rango de menor velocidad de sinterización, por encima de la temperatura de máxima velocidad de sinterización de cada uno de los compósitos (de las curvas de dilatometría). De esta manera se puede evitar cambios rápidos de volumen que puedan crear defectos internos en el material y tener mejor control microestructural. Las temperaturas de sinterización son las siguientes:

ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	1500°C
10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	1450°C
30%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	1500°C
50%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	1550°C
70%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	1550°C
85%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	1550°C
95%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	1550°C
100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	1550°C

### III.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS SOTÉRMICAMENTE.

En la Figura III 11, se muestran los difractogramas de DRX de las muestras sinterizadas. Se puede observar sólo dos fases presentes, la t-ZrO<sub>2</sub> y la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la intensidad de los picos está en función de la composición. Como era de esperarse, la pseudoboehmita fue transformada totalmente a la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la circonia monoclinica presente en los polvos iniciales también fue transformada a la fase tetragonal. Estos cambios de fase se pueden apreciar si comparamos los difractogramas de los polvos precursores (Figura III.7) con los de las muestras sinterizadas (Figura III.11).

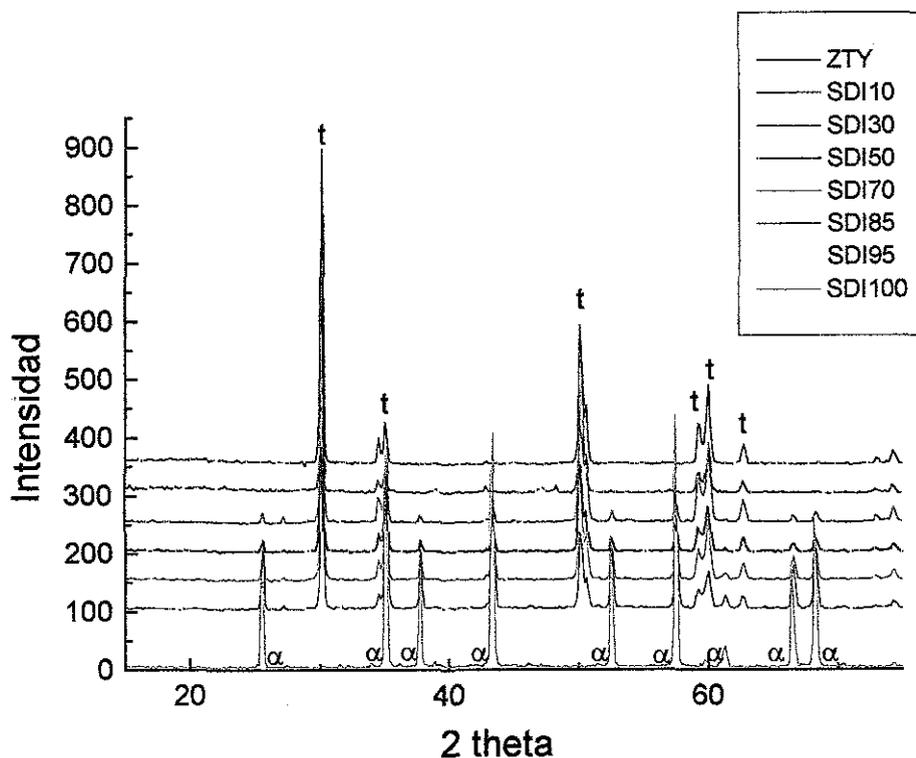


Figura III 11. Difractogramas de RX de las muestras sinterizadas isotérmicamente.

### III.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS ISOTÉRMICAMENTE.

En la Figura III 12, se muestran las micrografías de las áreas de fractura de los compósitos sinterizados isotérmicamente con 30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SDI30), 50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SDI50), 70%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SDI70) y 95%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SDI95). Se puede observar la influencia de cada uno de los componentes en la morfología, sobre todo en los compósitos de matriz alúmina donde la circonia inhibe el crecimiento de los granos de fase alúmina, ocasionando una estructura fina o submicrónica dentro de agregados grandes con cierta porosidad entre los agregados. Los compósitos con matriz de circonia no presentan masas aglomeradas al ocasionarse la fractura, por lo que la morfología es más homogénea, con cierta porosidad inter-granular. En general, la distribución de las fases es muy homogénea y se puede visualizar con el grado de brillantez de los granos (granos oscuros — fase α-alúmina y granos brillantes — fase t-circonia). En la micrografía mostrada en la Figura III.13 (SDI50), se observa un poro con un alto número de coordinación que no pudo ser

eliminado durante la sinterización, en este se aprecia mejor la forma esférica y submicrónica de las partículas de ambas fases.

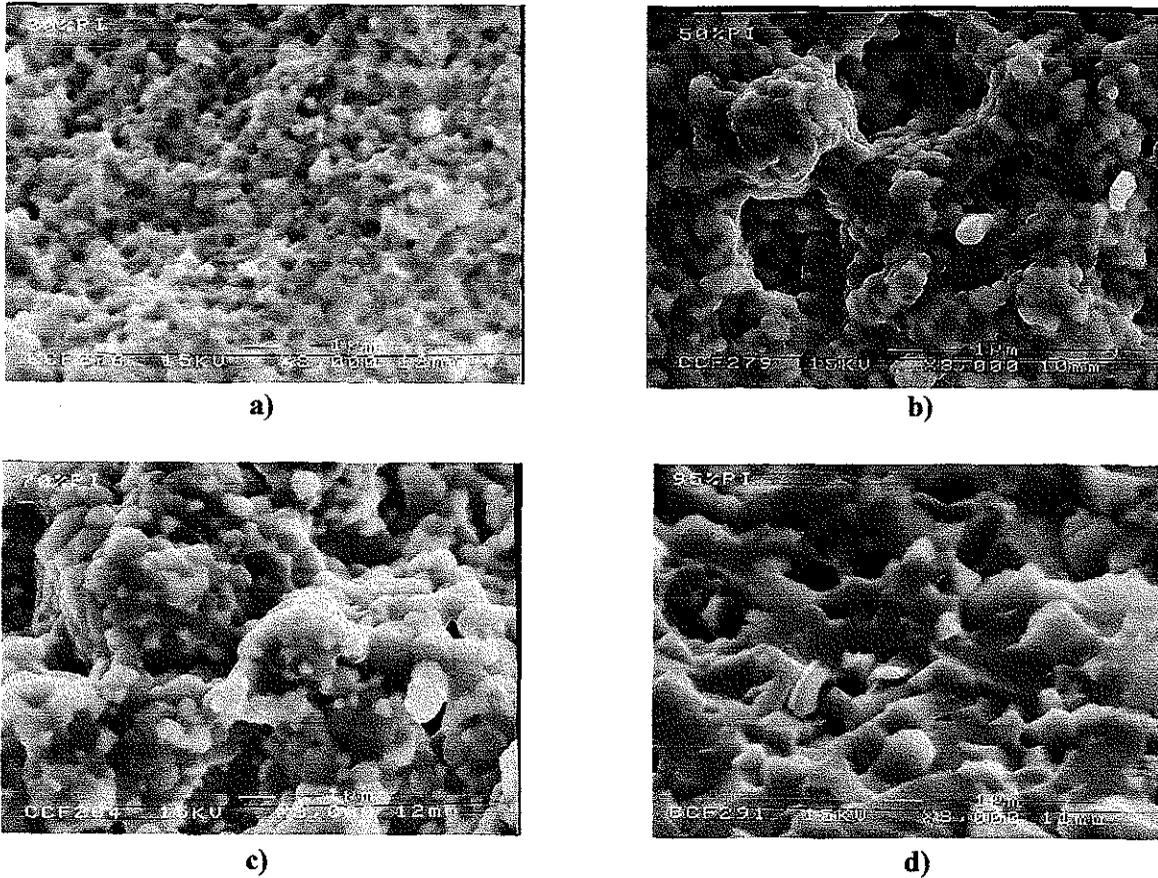


Figura III 12. Micrografías de la superficie de fractura de compósitos: a) 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c) 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y d) 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . — 1  $\mu\text{m}$

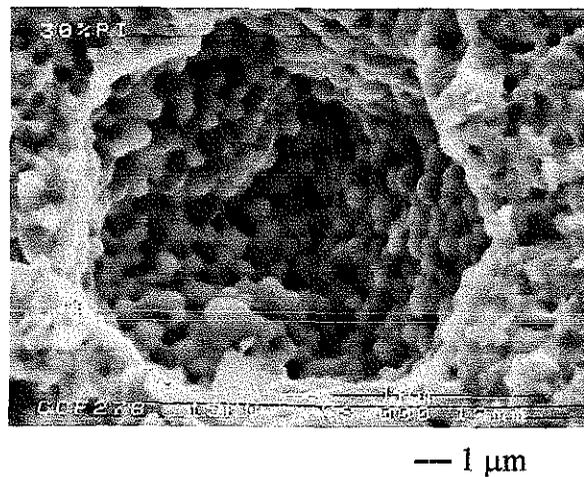


Figura III 13. Micrografía de un macroporo (muestra SDI30)

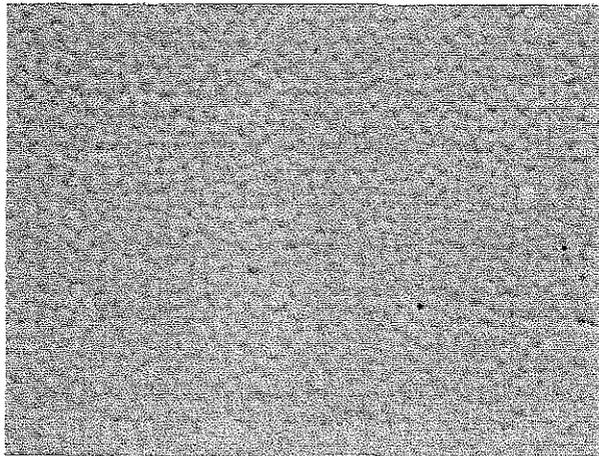
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la Figura III.14, se presentan las micrografías de muestras pulidas y tratadas térmicamente correspondientes a cada una de las composiciones formuladas del compuesto. La muestra pura de  $ZrO_2-Y_2O_3$  está compuesta por una estructura fina de granos submicrónicos bien empaquetados. El tamaño de grano se encuentra por abajo del diámetro crítico para que pueda existir la fase tetragonal de la circonia. En los compósitos con 10 y 30% en peso de alúmina se observa distribución homogénea de fases de ambos componentes. La porosidad es mínima con tamaño de poro inferior a  $0.3 \mu m$ ; se aprecia un pequeño aumento del tamaño de grano de la fase de circonia debido al alto constreñimiento elástico ( $E_{Al_2O_3} > E_{ZrO_2}$ ) y, por lo tanto, existe una diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre ambos componentes. Lange<sup>[136]</sup> también observó el tamaño crítico de los granos de  $t-ZrO_2$  que en algunos casos era mayor en la mezcla del compuesto  $ZrO_2-Al_2O_3$ , teniendo como matriz la  $ZrO_2-Y_2O_3$ . Este aumento de tamaño, también puede ser debido a que el compuesto SDI30 fue sinterizado  $50^\circ C$  por encima de la temperatura de sinterización del compuesto SDI10.

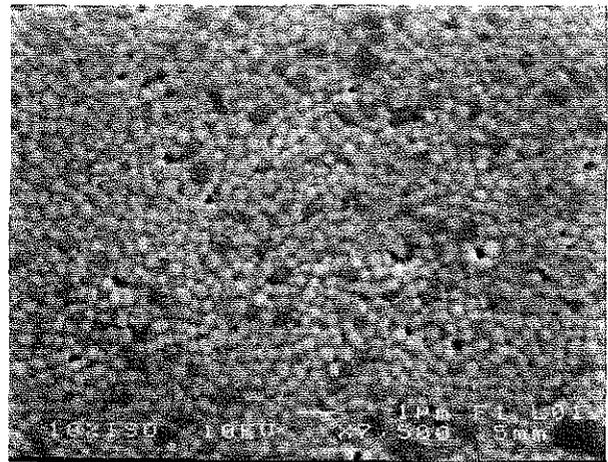
En la muestra del compuesto con 50% en peso de alúmina es difícil distinguir cuál de las fases es la matriz debido a que existe un entrelazamiento de ambas fases. El tamaño de grano del compuesto es submicrónico, pero los granos de alúmina son mayores que los de circonia, el empaquetamiento de los granos mixtos es fino y la porosidad es poca.

Los compósitos con matriz de alúmina (70-95%  $Al_2O_3$ ) presentan distribución homogénea de los componentes y poca porosidad, pero de mayor diámetro que en los de matriz de circonia. El tamaño de grano de la fase de alúmina va incrementándose con el incremento de ésta hasta obtener granos de  $2-3 \mu m$ . Otra característica distintiva que se observa entre la muestra de  $Al_2O_3$  pura y las que contienen circonia como fase dispersa, es que el tamaño de grano de la alúmina disminuye en estas últimas, debido a que la circonia actúa como barrera de crecimiento de los granos de alúmina. Las propiedades mecánicas de los materiales dependen en parte del tamaño de grano. En el caso presente, al disminuir el tamaño de grano de la alúmina por el efecto señalado de la circonia, las propiedades mecánicas podrían mejorarse, además de que la circonia mejora en gran parte estas propiedades por los mecanismos de transformación y microagrietamiento. Las características microestructurales aquí observadas tienen una gran similitud a las obtenidas por

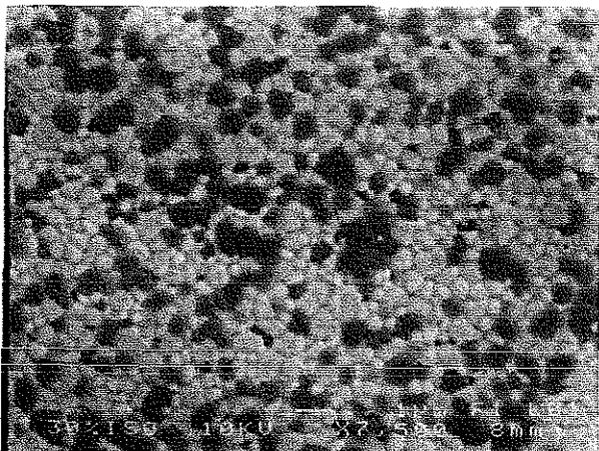
Ramesh (2000)<sup>[137]</sup>, que formó los compósitos por colada de barbotinas a partir de polvos comerciales de ZTY y alúmina, y sinterizó a diferentes temperaturas entre 1450°C y 1600°C.



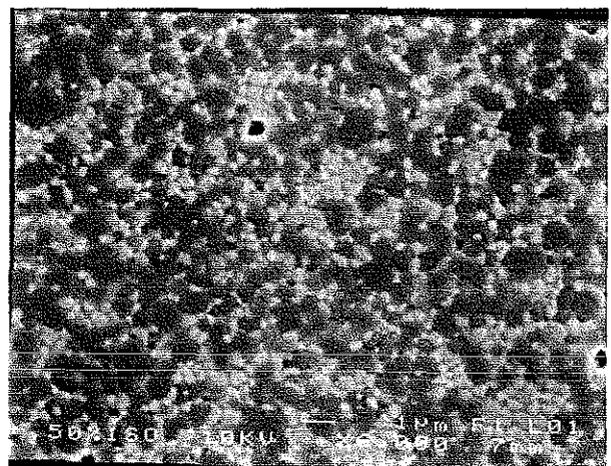
a)



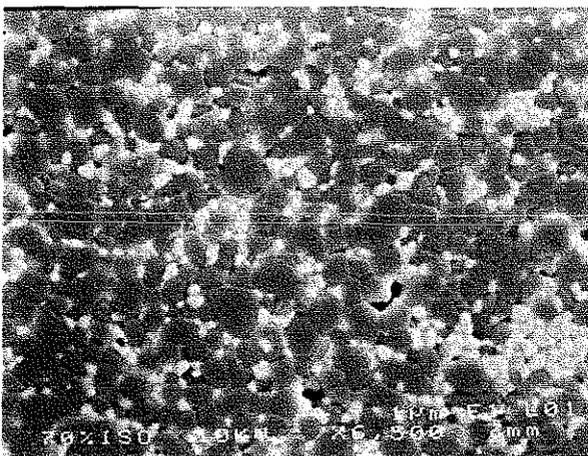
b)



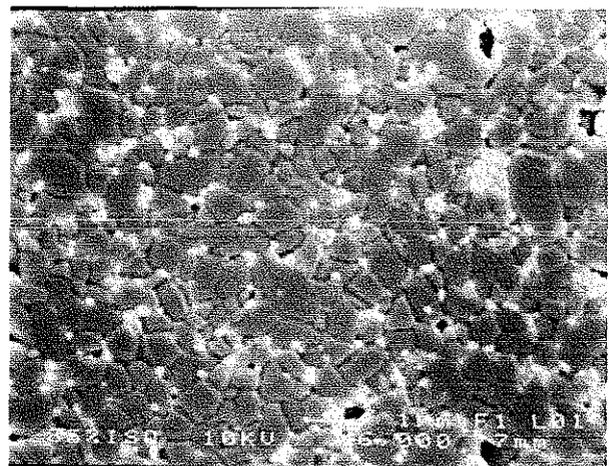
b)



d)

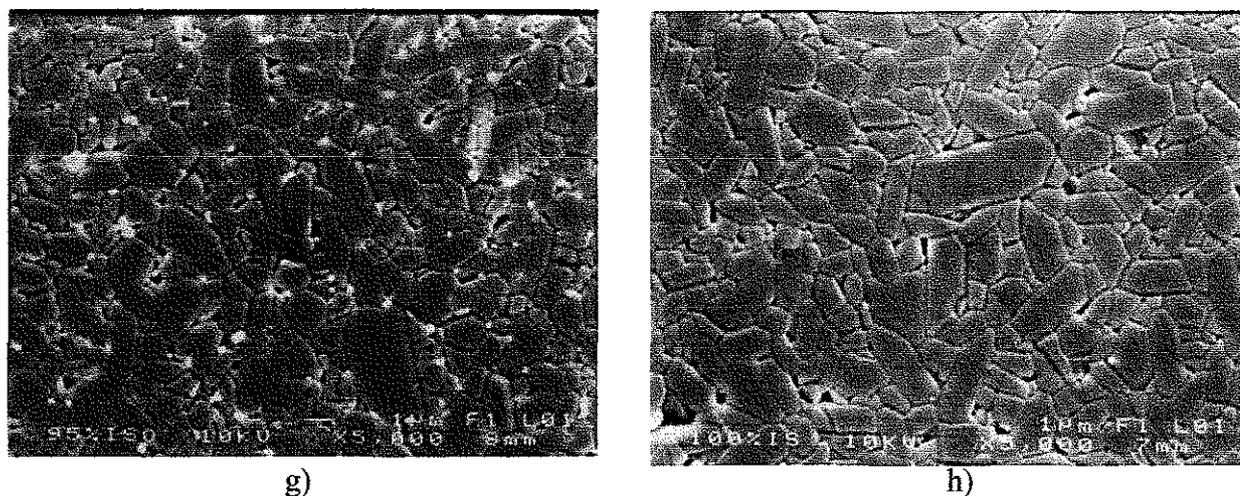


e)



f)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



g)

h)

Figura III 14. Micrografías de las muestras de los compósitos de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  /  $Al_2O_3$ , pulidas y tratadas térmicamente  $50^\circ C$  por abajo de la temperatura de sinterización. a) ZTY, b) SDI10, c) SDI30, d) SDI50, e) SDI70, f) SDI85, g) SDI90 y h) SDI100.

### III.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

#### III.9.1. De polvos calcinados de los compósitos.

Los resultados de MET de polvos calcinados a  $1250^\circ C$ , se muestran en las Figuras III 15 y III 16 que corresponden a las muestras SDI100 y SDI85, respectivamente. Estas muestras se tomaron como representativas de los compósitos, debido a que la pseudoboehmita es la que sufre una serie de transformaciones térmicas<sup>[41]</sup> durante el proceso de calcinado-sinterización como se muestra en la Tabla I.6, y a esta temperatura de calcinado la pseudoboehmita debe estar 100% transformada en  $\alpha$ - $Al_2O_3$  {Estructura Rombohedral (hexagonal)}. Las Figuras III.15a y III.15b muestran dos patrones de difracción en diferente orientación de la fase  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Un hecho muy notorio en estos patrones es que aparecen algunas reflexiones extras (marcadas con x). Estas reflexiones también fueron encontradas por Morrissey K. J. Et al<sup>[137b]</sup> (reflexiones prohibidas) en películas obtenidas a partir de láminas de aluminio puro y calcinadas a  $1200^\circ C$ , donde se dice que estas reflexiones pueden estar presentes si en el espesor de la película no se contiene un número entero de celdas unitarias. La Figura III.15 muestra una imagen de alta resolución tomada en el área del patrón de la Figura III 15b. La distancia interplanar corresponde a la fase

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> orientada en la dirección [2 -4 0], como era de esperarse por lo indicado por los resultados de rayos X. En la Tabla III 15 se presentan los datos calculados y reportados de las distancias interplanares correspondientes a las fases que forman tanto los polvos precursores como los compósitos sinterizados. La constante de cámara ( $\lambda L$ ) utilizada para el cálculo fue de 2 099

En las Figuras III.16 se muestran los resultados obtenidos de la muestra SDI85, que de acuerdo a los rayos X presenta una mezcla de fase t-ZrO<sub>2</sub> y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cada patrón corresponde a una zona diferente. El primer patrón corresponde a una partícula de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura IV.16a) que también presenta reflexiones prohibidas. Esta partícula es la que se muestra en campo claro y campo oscuro en las Figuras III.16b y III.16c, respectivamente. El análisis EDS (Figura III.16d) confirma que la partícula está formada por Al y O únicamente (los picos de Cu que aparecen corresponden a la rejilla del soporte de la muestra). Las partículas más pequeñas que se observan en la superficie de la partícula grande (Figura IV.16b) es sólo rugosidad, ya que en la imagen de campo oscuro no se manifiesta la presencia de partículas. Otra zona corresponde al patrón de difracción de la Figura III.16e) y la imagen formada en campo claro (Figura III.16f), donde el análisis por EDS indicó la presencia de Zr y O (no se muestra aquí) y al indexar el patrón, los planos corresponden a ZrO<sub>2</sub>-tetragonal (ZrO<sub>2</sub>-t). En la imagen de campo claro (Figura III.16f) se aprecia un patrón de Moire, que quiere decir que se tiene una partícula superpuesta con otra partícula rotada de la misma naturaleza (delimitada por la línea gris). La otra zona analizada, corresponde a una partícula de ZrO<sub>2</sub>-monoclínica (ZrO<sub>2</sub>-m), como lo indica el patrón de difracción (Figura III.16g) y la imagen de alta resolución (Figura III.16h).

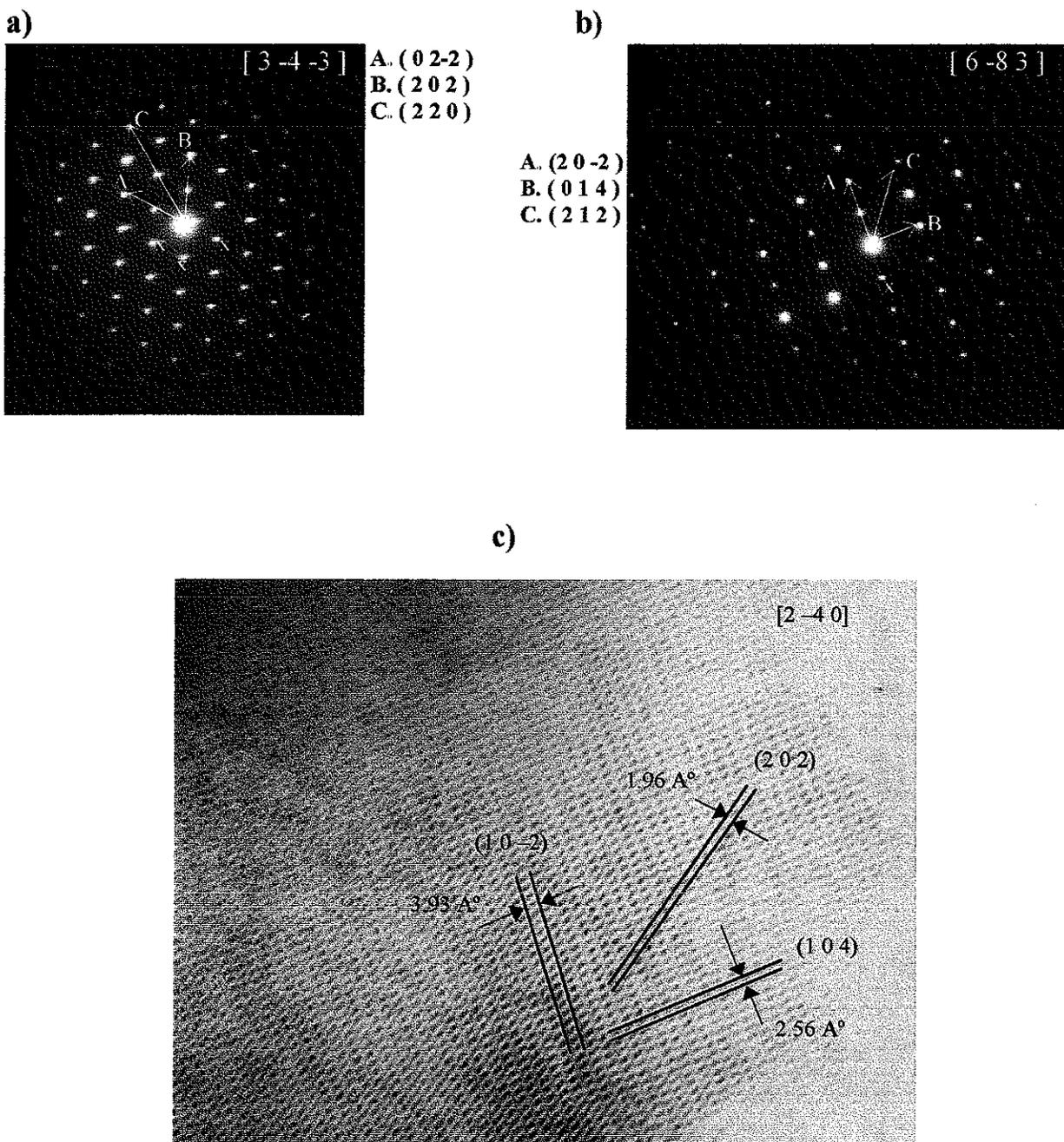
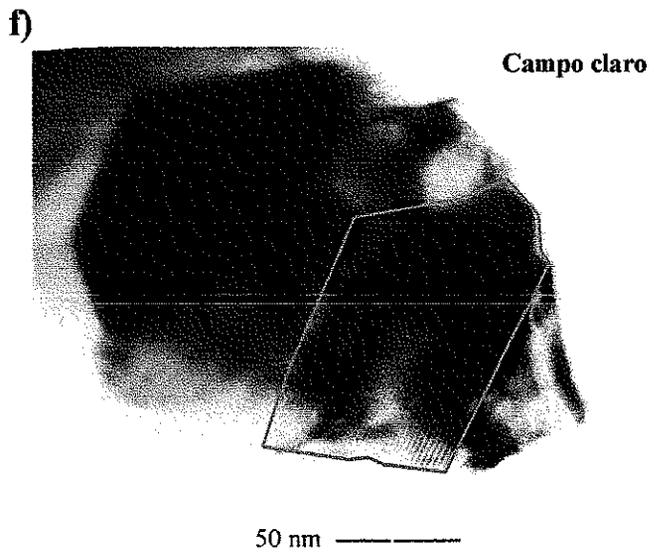
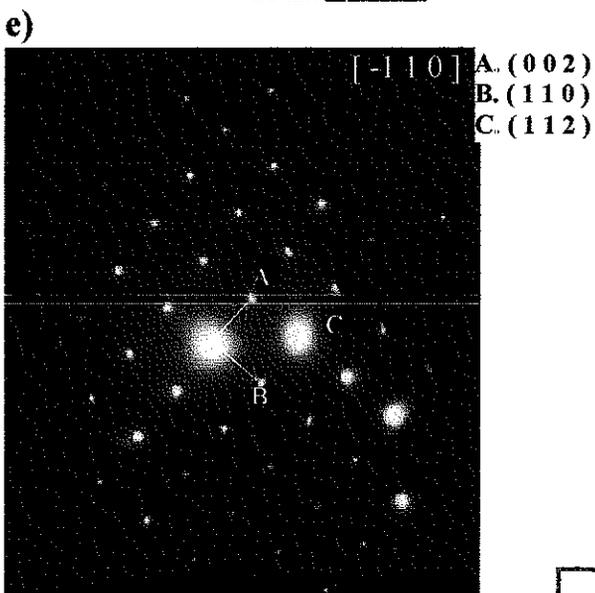
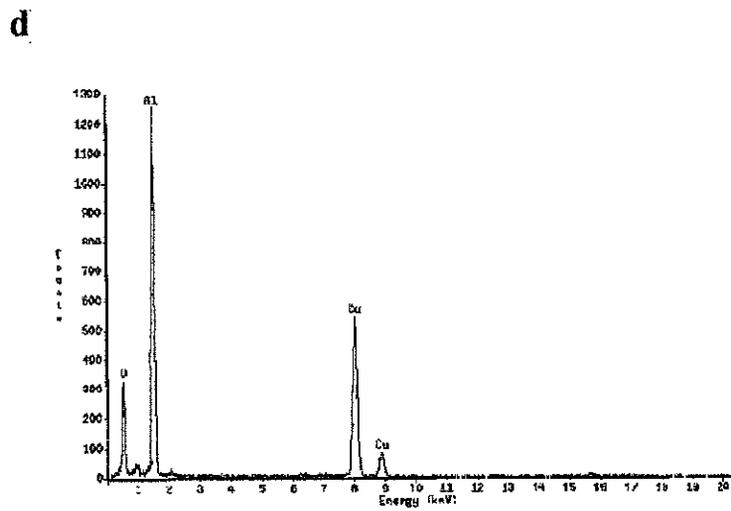
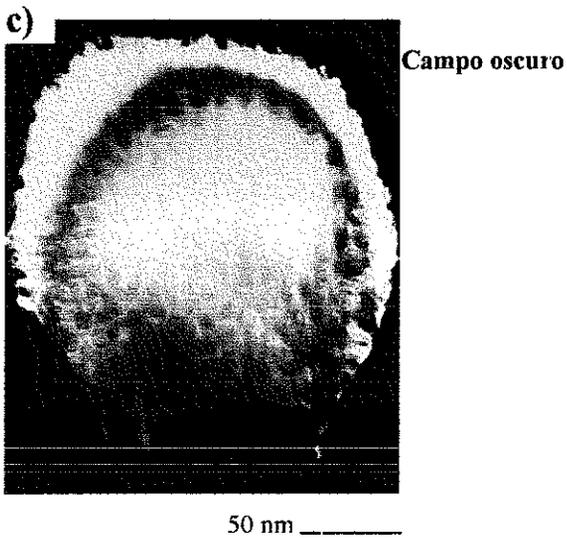
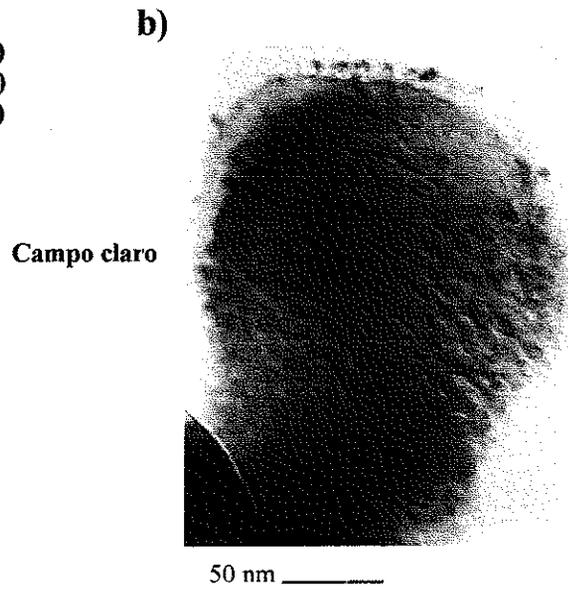
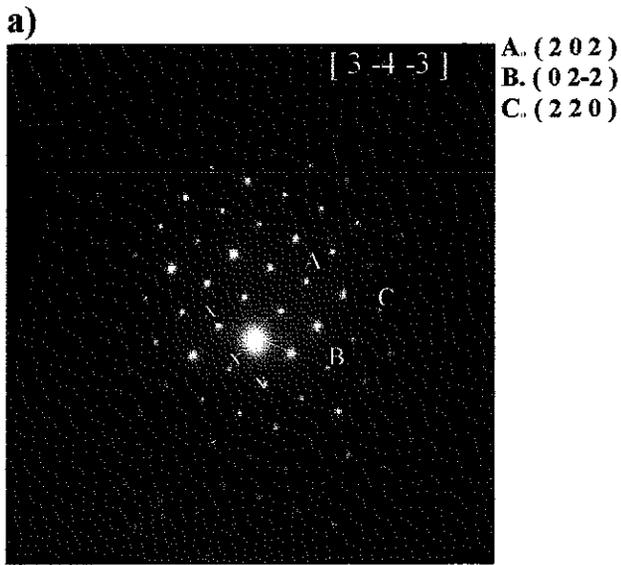


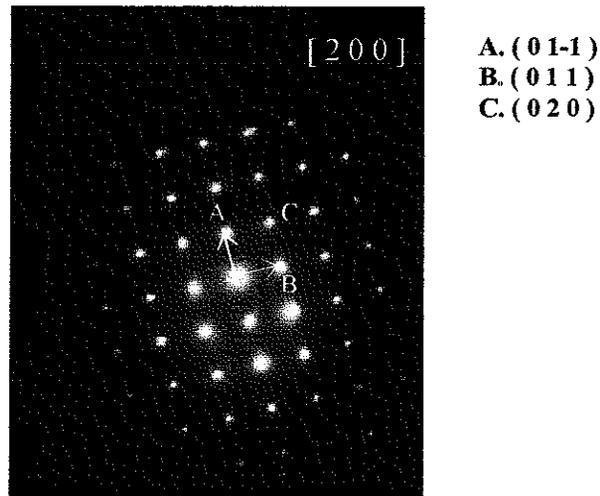
Figura III 15 Imagen de MET de polvos calcinados a 1250°C de la muestra SDI100. a) y b) patrones de difracción de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y c) imagen de alta resolución correspondiente al patrón de difracción del inciso b). x = reflexiones prohibidas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

g)



h)

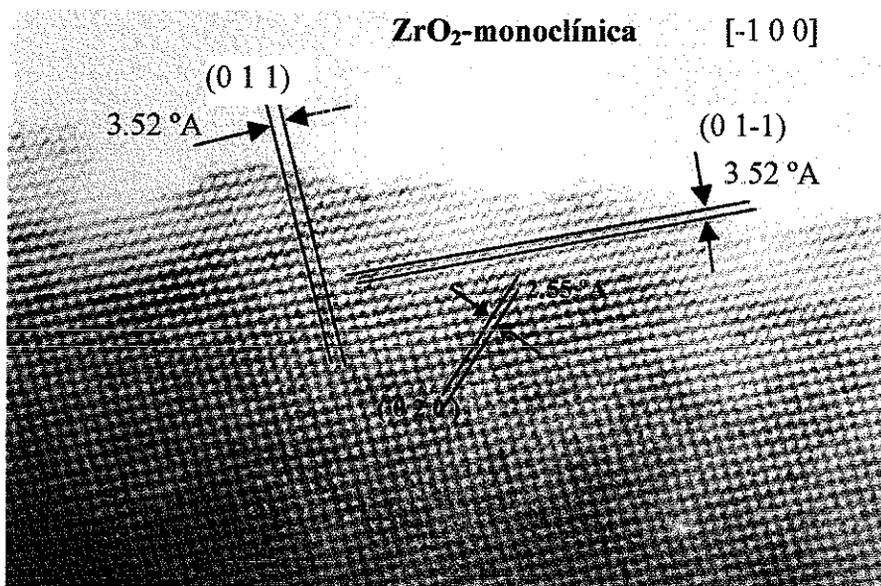


Figura III.16. Imagen de MET de polvos calcinados a 1250°C de la muestra SDI85. a) patrón de difracción, b) campo claro, c) campo oscuro y d) EDS, correspondientes a la misma partícula de la fase de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. e) Patrón de difracción y f) campo claro de una partícula de ZrO<sub>2</sub>-tetragonal. g) Patrón de difracción de ZrO<sub>2</sub>-monoclinica y h) imagen de alta resolución en la misma partícula.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.9.2. De muestras sinterizadas isotérmicamente.

Los resultados de MET de las muestras sinterizadas ZTY sin tratamiento térmico, ZTY con tratamiento térmico (tt), SDI30 con tt, SDI85 con tt y SDI100 se muestran en las Figuras III.17 – III.21, respectivamente.

Las Figuras III.17 a, b, y c de la muestra ZTY sin tratamiento térmico, muestran un patrón de difracción de m-ZrO<sub>2</sub>, una imagen de alta resolución donde se encuentra la interfase entre dos granos de circonia, uno tetragonal y otro monoclinico, una imagen de campo oscuro del área analizada y una imagen de alta resolución de un grano en fase tetragonal, respectivamente. En la Figura de campo oscuro (Figura III.17b) se observa una serie de partículas nanométricas de m-ZrO<sub>2</sub> (partículas brillantes). Una característica de la imagen de la Figura III.17c es la formación de escalones atómicos en tres dimensiones en la discontinuidad del borde de grano de t-ZrO<sub>2</sub> y también en la interfase entre ambos granos (t-ZrO<sub>2</sub> y m-ZrO<sub>2</sub>).

En las Figuras III.18 a y b de la muestra ZTY con tratamiento térmico, se muestra un patrón de difracción de t-ZrO<sub>2</sub> e imagen de alta resolución de la misma partícula, respectivamente. El patrón de difracción de la Figura III.18c y las imágenes de campo claro y campo oscuro (Figuras III.18d y III.18e) corresponden a una partícula de circonia monoclinica de aproximadamente 150 nm. Comparando estas Figuras con las mostradas en la Figura III.17, se puede observar el efecto del tratamiento térmico, ya que los patrones son más nítidos y el borde de grano está relajado térmicamente (Figura III.18b), es decir, no presenta la forma atómica escalonada como en la Figura III.17c).

En la Figura III.19, correspondiente a la muestra SDI30, se muestra un patrón de difracción de t-ZrO<sub>2</sub> (Figura III.19a) tomado de la partícula mostrada en la imagen de campo claro (Figura III.19b) con un tamaño de aprox. 200 nm y un patrón de difracción de la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura III.19c). En esta muestra no fue posible encontrar la fase monoclinica de la circonia.

En la Figura III 20 se muestran los resultados de la muestra SDI85. En esta muestra se encontraron las dos fases de la circonia (tetragonal y monoclinica) y la fase de alfa-alúmina. Las Figuras III.20a y III.20b muestran el patrón de difracción de la fase t-ZrO<sub>2</sub> e imagen de campo claro, respectivamente, y en las Figuras III.20c y III.20d se muestra el patrón de difracción de la fase t-ZrO<sub>2</sub> e imagen de campo claro, respectivamente, en estos granos se observan partes más brillantes que corresponden a orientaciones cristalinas más cercanas a la condición de Bragg y las partes más oscuras están lejos de la condición de Bragg. En las Figuras III.20e y III.20f se muestra el patrón de difracción de la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la imagen de campo claro de un grano muy grueso de la misma zona de donde fue tomado el patrón de difracción

En la Figura III 21 se muestran un patrón de difracción de la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura III 21a) y una imagen de campo claro (Figura III 21b) de la misma partícula. En la imagen de campo claro, se observan contornos de espesor, que son debidos a la interferencia entre el haz transmitido y el haz más intenso difractado, también existe una frontera de grano entre dos granos de la misma naturaleza cristalina. Ambos cristales generan contornos de espesor de diferente tamaño (distancia de extinción), debido a su diferente orientación cristalina. El patrón de difracción mostrado en la Figura III.21c confirma la existencia de la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en otro punto de la muestra

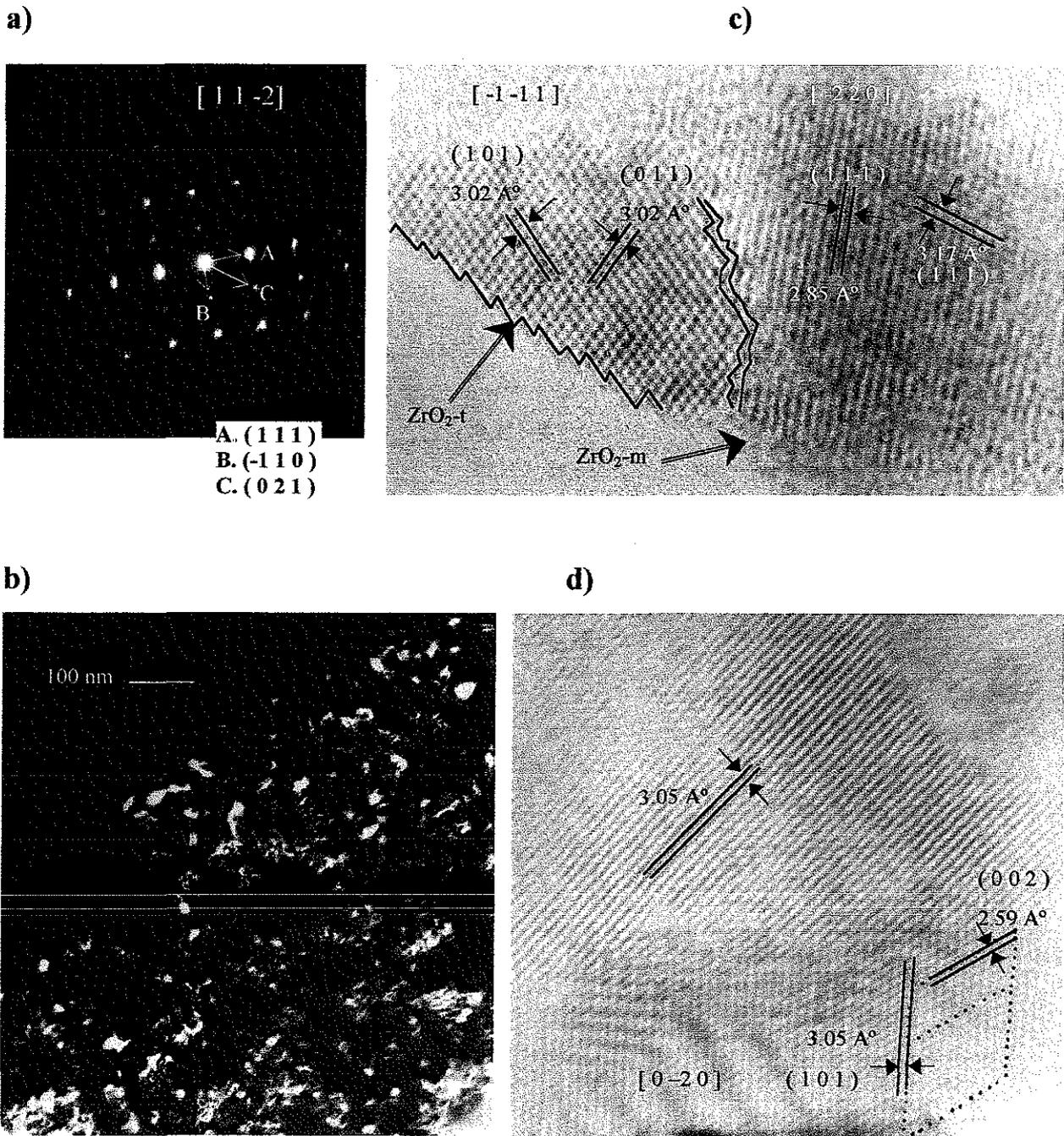


Figura III.17. MET de la muestra ZTY sin tratamiento térmico. a) patrón de difracción,  $ZrO_2$ -monoclínica, b) campo oscuro, c) alta resolución de granos en fase tetragonal y monoclínica, y d) alta resolución de granos tetragonal

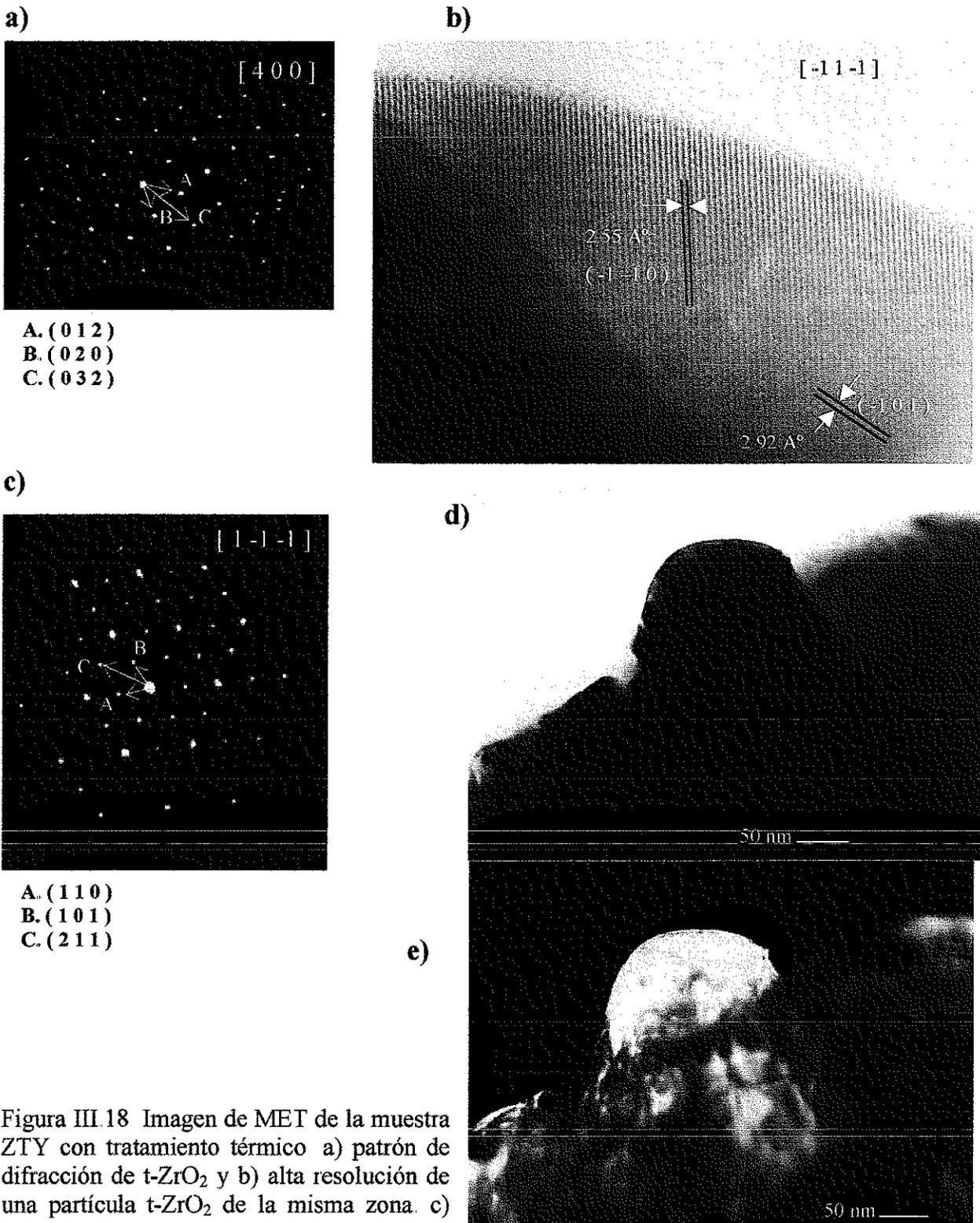


Figura III 18 Imagen de MET de la muestra ZTY con tratamiento térmico a) patrón de difracción de t-ZrO<sub>2</sub> y b) alta resolución de una partícula t-ZrO<sub>2</sub> de la misma zona. c) patrón de difracción de m-ZrO<sub>2</sub>, d) campo claro y e) campo oscuro de la misma que el patrón de difracción.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

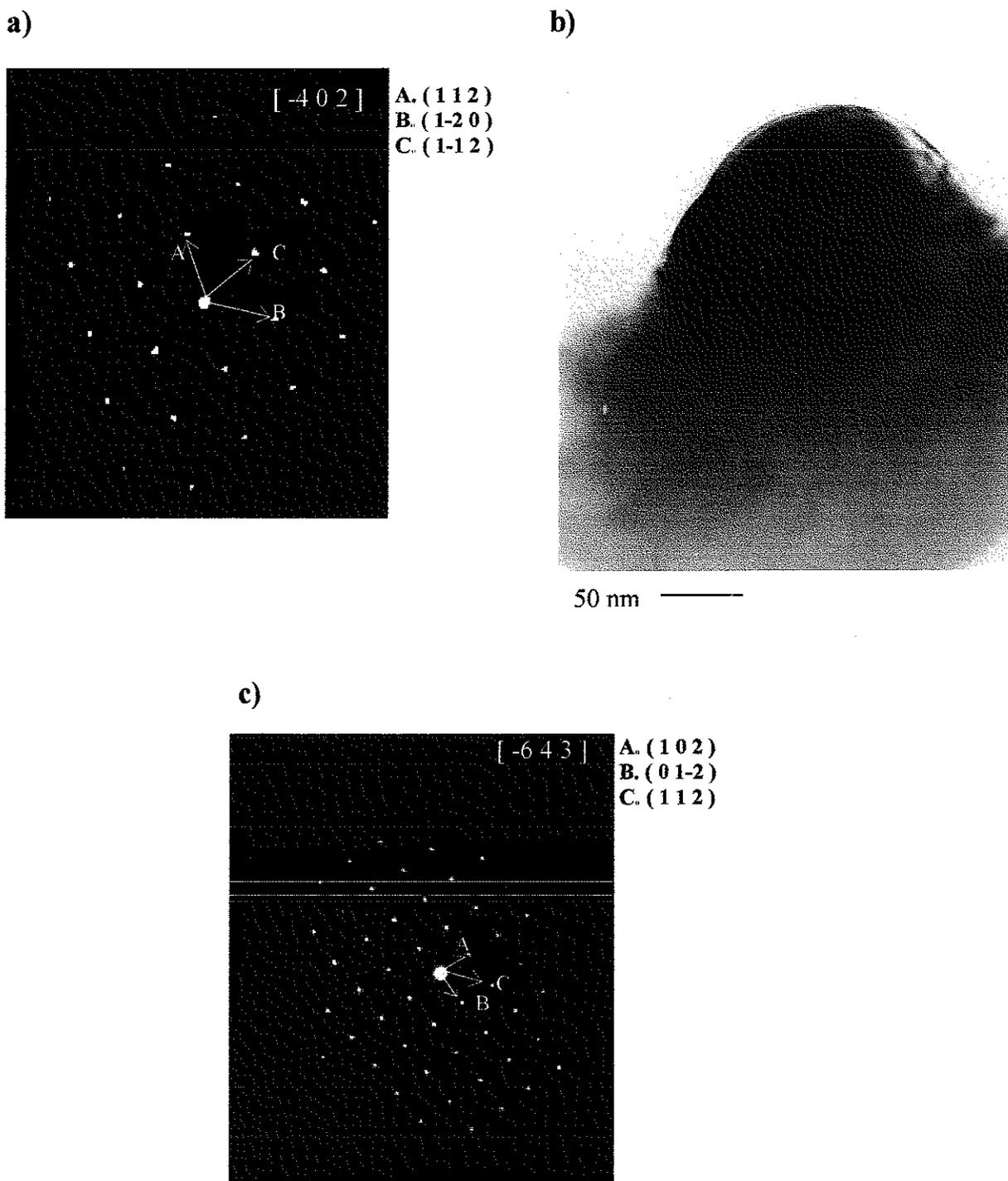


Figura III.19. Imagen de MET de la muestra SDI30 con tratamiento térmico. a) Patrón de difracción de  $\text{ZrO}_2$ -tetragonal y b) campo claro de la misma partícula. c) patrón de difracción de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en otra zona de la muestra.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

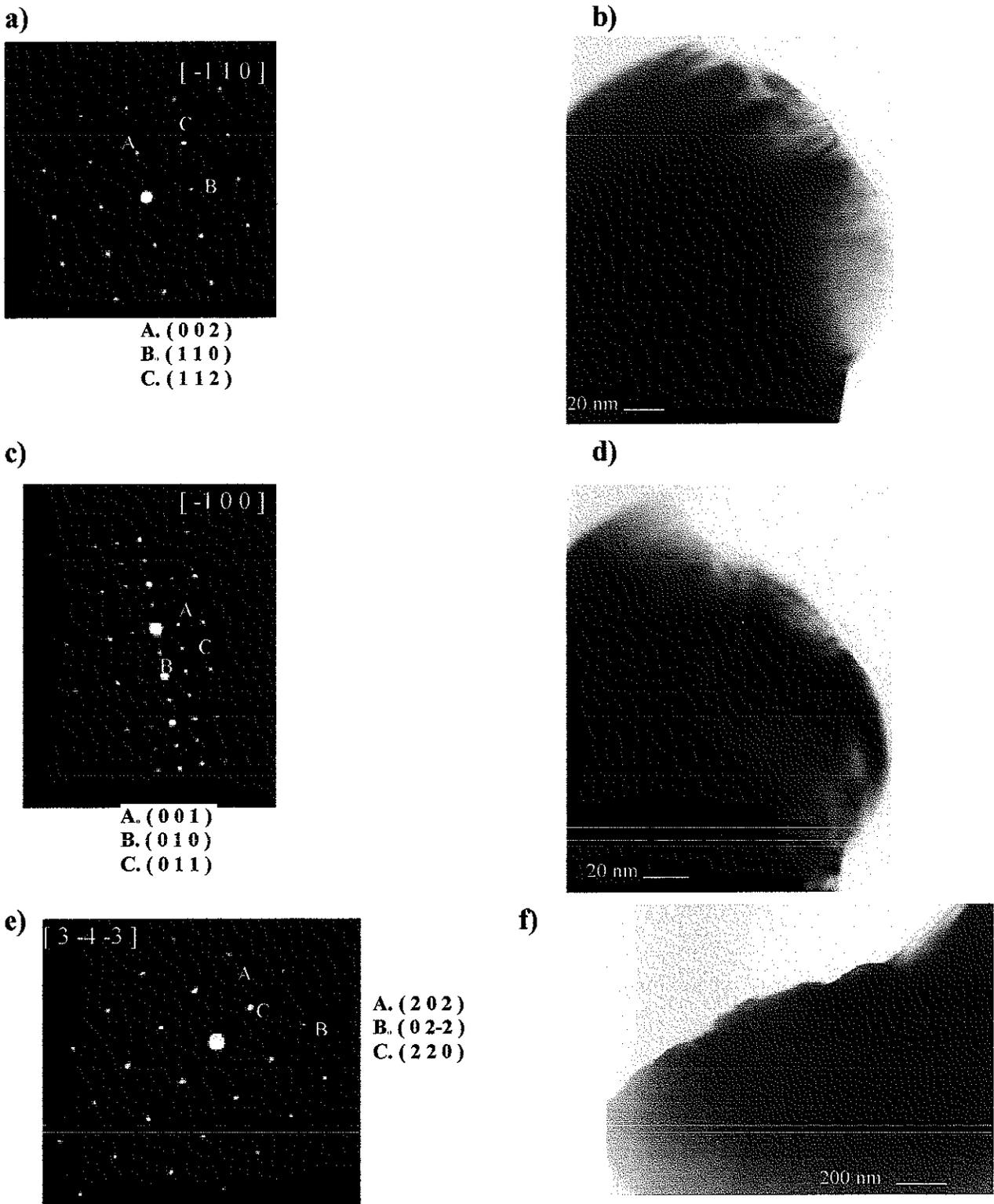


Figura III 20. Imagen de MET de la muestra SDI85 con tratamiento térmico a) patrón de difracción de t-ZrO<sub>2</sub> y b) imagen de campo claro de la misma partícula. c) patrón de difracción de m-ZrO<sub>2</sub> y d) imagen de campo claro de la misma partícula. e) patrón de difracción de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y f) imagen de campo claro de la misma partícula.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

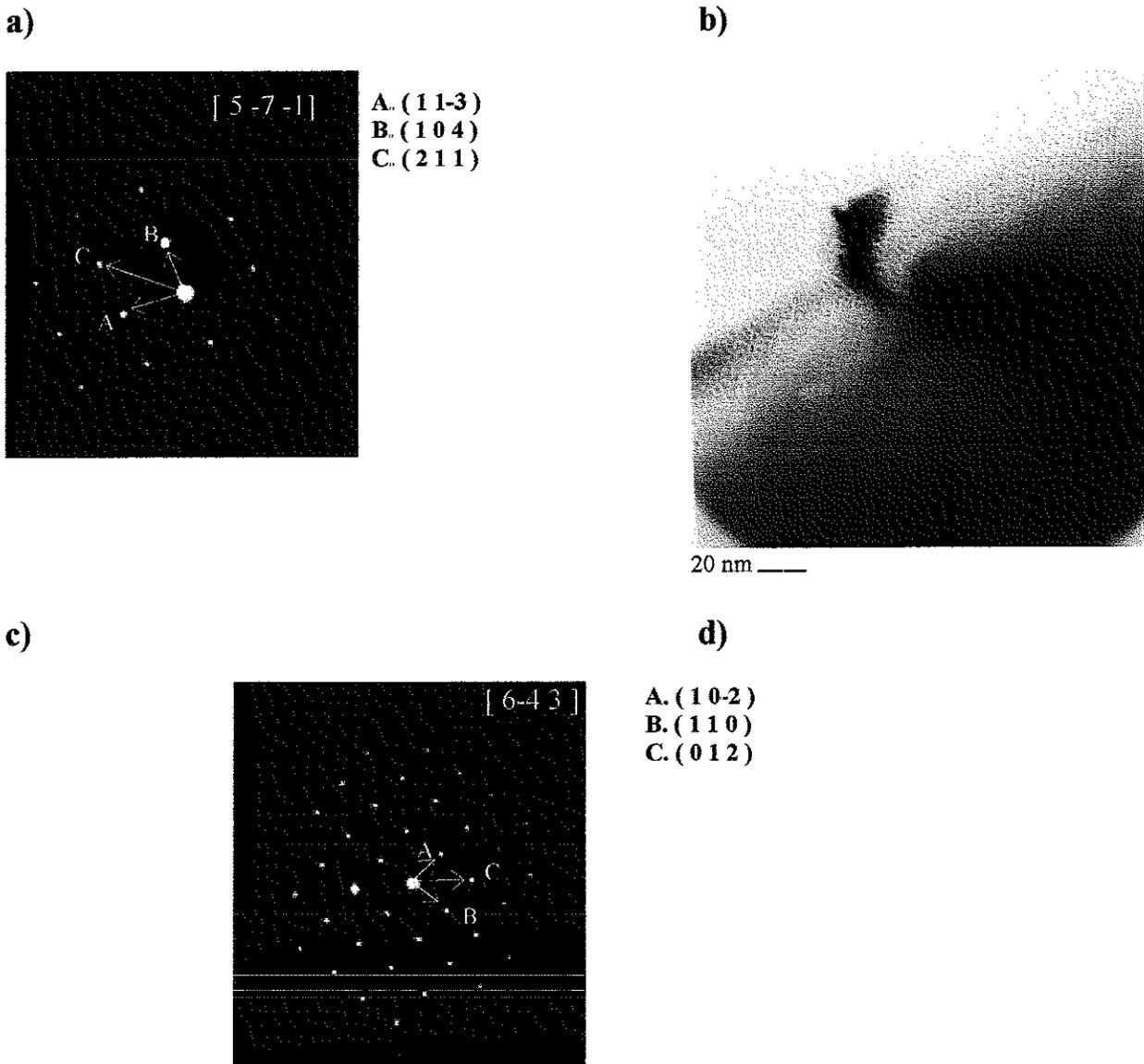


Figura III 21 MET de la muestra SDI100 sin tratamiento térmico. a) Patrón de difracción de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) imagen de campo claro de la misma partícula. d) patrón de difracción  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en otra partícula de la muestra

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla III 15. Datos calculados y reportados de las distancias interplanares de los planos correspondientes a los patrones de difracción presentados en las Figuras III 15-III 21.

Muestra	Figura	Reflexión	$d_{\text{calculada}}$	$d_{\text{reportada}}$	Fase	Plano	Eje de zona																																																																																																																																																								
SDI100 Cal. 1250°C	IV.15a	A	1.95	1.964	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(0 2-2)	[-3 2 3]																																																																																																																																																								
		B	1.95	1.964		(2 0 2)			IV.15b	A	1.95	1.964	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(2 0-2)	[6-8 3]	B	2.57	2.552	(0 1 4)	SDI85 Cal. 1250°C	IV.16a	A	1.95	1.964	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(2 0 2)	[3-4 3]	B	1.95	1.964	(0 2-2)		IV.16e	A	2.66	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-1 1 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.16g	A	3.46	3.639	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 1-1)	[2 0 0]	B	3.46	3.639	(0 1 1)	ZTY Sinterizada s/tt	IV.17a	A	2.89	2.841	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 1)	[1 1-2]	B	3.69	3.698	(-1 1 0)	ZTY Sinterizada c/tt	IV.18a	A	2.19	2.134	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 1 2)	[4 0 0]	B	2.68	2.635	(0 2 0)		IV.18c	A	3.70	3.698	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 0)	[1-1-1]	B	3.62	3.639	(1 0 1)	SDI30 Sinterizada c/tt	IV.19a	A	1.84	1.841	t-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 2)	[4 0-2]	B	1.82	1.820	(0-2 0)		IV.19c	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0 2)	[-6 4 3]	B	3.58	3.479	(0 1-2)	SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]
	IV.15b	A	1.95	1.964	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(2 0-2)	[6-8 3]																																																																																																																																																								
		B	2.57	2.552		(0 1 4)		SDI85 Cal. 1250°C	IV.16a	A	1.95	1.964	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(2 0 2)	[3-4 3]	B	1.95	1.964	(0 2-2)		IV.16e	A	2.66	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-1 1 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.16g	A	3.46	3.639	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 1-1)	[2 0 0]	B	3.46	3.639	(0 1 1)	ZTY Sinterizada s/tt	IV.17a	A	2.89	2.841	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 1)	[1 1-2]	B	3.69	3.698	(-1 1 0)	ZTY Sinterizada c/tt	IV.18a	A	2.19	2.134	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 1 2)	[4 0 0]	B	2.68	2.635	(0 2 0)		IV.18c	A	3.70	3.698	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 0)	[1-1-1]	B	3.62	3.639	(1 0 1)	SDI30 Sinterizada c/tt	IV.19a	A	1.84	1.841	t-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 2)	[4 0-2]	B	1.82	1.820	(0-2 0)		IV.19c	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0 2)	[-6 4 3]	B	3.58	3.479	(0 1-2)	SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)								
SDI85 Cal. 1250°C	IV.16a	A	1.95	1.964	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(2 0 2)	[3-4 3]																																																																																																																																																								
		B	1.95	1.964		(0 2-2)			IV.16e	A	2.66	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-1 1 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.16g	A	3.46	3.639	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 1-1)	[2 0 0]	B	3.46	3.639	(0 1 1)	ZTY Sinterizada s/tt	IV.17a	A	2.89	2.841	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 1)	[1 1-2]	B	3.69	3.698	(-1 1 0)	ZTY Sinterizada c/tt	IV.18a	A	2.19	2.134	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 1 2)	[4 0 0]	B	2.68	2.635	(0 2 0)		IV.18c	A	3.70	3.698	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 0)	[1-1-1]	B	3.62	3.639	(1 0 1)	SDI30 Sinterizada c/tt	IV.19a	A	1.84	1.841	t-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 2)	[4 0-2]	B	1.82	1.820	(0-2 0)		IV.19c	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0 2)	[-6 4 3]	B	3.58	3.479	(0 1-2)	SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																				
	IV.16e	A	2.66	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-1 1 0]																																																																																																																																																								
		B	2.59	2.574		(1 1 0)			IV.16g	A	3.46	3.639	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 1-1)	[2 0 0]	B	3.46	3.639	(0 1 1)	ZTY Sinterizada s/tt	IV.17a	A	2.89	2.841	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 1)	[1 1-2]	B	3.69	3.698	(-1 1 0)	ZTY Sinterizada c/tt	IV.18a	A	2.19	2.134	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 1 2)	[4 0 0]	B	2.68	2.635	(0 2 0)		IV.18c	A	3.70	3.698	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 0)	[1-1-1]	B	3.62	3.639	(1 0 1)	SDI30 Sinterizada c/tt	IV.19a	A	1.84	1.841	t-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 2)	[4 0-2]	B	1.82	1.820	(0-2 0)		IV.19c	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0 2)	[-6 4 3]	B	3.58	3.479	(0 1-2)	SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																																
	IV.16g	A	3.46	3.639	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 1-1)	[2 0 0]																																																																																																																																																								
		B	3.46	3.639		(0 1 1)		ZTY Sinterizada s/tt	IV.17a	A	2.89	2.841	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 1)	[1 1-2]	B	3.69	3.698	(-1 1 0)	ZTY Sinterizada c/tt	IV.18a	A	2.19	2.134	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 1 2)	[4 0 0]	B	2.68	2.635	(0 2 0)		IV.18c	A	3.70	3.698	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 0)	[1-1-1]	B	3.62	3.639	(1 0 1)	SDI30 Sinterizada c/tt	IV.19a	A	1.84	1.841	t-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 2)	[4 0-2]	B	1.82	1.820	(0-2 0)		IV.19c	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0 2)	[-6 4 3]	B	3.58	3.479	(0 1-2)	SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																																												
ZTY Sinterizada s/tt	IV.17a	A	2.89	2.841	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 1)	[1 1-2]																																																																																																																																																								
		B	3.69	3.698		(-1 1 0)		ZTY Sinterizada c/tt	IV.18a	A	2.19	2.134	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 1 2)	[4 0 0]	B	2.68	2.635	(0 2 0)		IV.18c	A	3.70	3.698	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 0)	[1-1-1]	B	3.62	3.639	(1 0 1)	SDI30 Sinterizada c/tt	IV.19a	A	1.84	1.841	t-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 2)	[4 0-2]	B	1.82	1.820	(0-2 0)		IV.19c	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0 2)	[-6 4 3]	B	3.58	3.479	(0 1-2)	SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																																																								
ZTY Sinterizada c/tt	IV.18a	A	2.19	2.134	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 1 2)	[4 0 0]																																																																																																																																																								
		B	2.68	2.635		(0 2 0)			IV.18c	A	3.70	3.698	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 0)	[1-1-1]	B	3.62	3.639	(1 0 1)	SDI30 Sinterizada c/tt	IV.19a	A	1.84	1.841	t-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 2)	[4 0-2]	B	1.82	1.820	(0-2 0)		IV.19c	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0 2)	[-6 4 3]	B	3.58	3.479	(0 1-2)	SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																																																																				
	IV.18c	A	3.70	3.698	m-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 0)	[1-1-1]																																																																																																																																																								
		B	3.62	3.639		(1 0 1)		SDI30 Sinterizada c/tt	IV.19a	A	1.84	1.841	t-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 2)	[4 0-2]	B	1.82	1.820	(0-2 0)		IV.19c	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0 2)	[-6 4 3]	B	3.58	3.479	(0 1-2)	SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																																																																																
SDI30 Sinterizada c/tt	IV.19a	A	1.84	1.841	t-ZrO <sub>2</sub>	(1 1 2)	[4 0-2]																																																																																																																																																								
		B	1.82	1.820		(0-2 0)			IV.19c	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0 2)	[-6 4 3]	B	3.58	3.479	(0 1-2)	SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																																																																																												
	IV.19c	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0 2)	[-6 4 3]																																																																																																																																																								
		B	3.58	3.479		(0 1-2)		SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]	B	2.59	2.574	(1 1 0)		IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																																																																																																								
SDI85 Sinterizada c/tt	IV.20a	A	2.62	2.635	t-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 2)	[-2 2 0]																																																																																																																																																								
		B	2.59	2.574		(1 1 0)			IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]	B	5.34	5.087	(0 1 0)	SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																																																																																																																				
	IV.20c	A	5.30	5.087	m-ZrO <sub>2</sub>	(0 0 1)	[-1 0 0]																																																																																																																																																								
		B	5.34	5.087		(0 1 0)		SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]	B	2.59	2.552	(1 0 4)		IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																																																																																																																																
SDI100 Sinterizada	IV.21a	A	2.12	2.085	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1-3)	[5-7-1]																																																																																																																																																								
		B	2.59	2.552		(1 0 4)			IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]	B	3.59	3.479	(0 1 2)																																																																																																																																												
	IV.21b	A	3.58	3.479	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 0-2)	[6-4 3]																																																																																																																																																								
		B	3.59	3.479		(0 1 2)																																																																																																																																																									

Constante de cámara ( $\lambda$ )=2.099 Tarjetas de DRX: (42-1164) t-ZrO<sub>2</sub>, (37-1484) m-ZrO<sub>2</sub> y (10-173)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c/tt = con tratamiento térmico, s/tt = sin tratamiento térmico

### III.10. DENSIDAD DE SINTERIZACIÓN DE LOS COMPÓSITOS.

En la tabla III.16, se presentan los datos correspondientes a la densidad teórica, densidad aparente de sinterización y % de densidad de sinterización alcanzados para cada uno de los compósitos. El compósito SDI30 (30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presenta la densidad de sinterización más baja (96.76% de la teórica), sin embargo se encuentra dentro del rango de densidad de los materiales cerámicos

estructurales Los demás compósitos alcanzan densidades mayores al 98.5%. De acuerdo a estos datos de densidad, la ruta utilizada del procesamiento resulta adecuada para la obtención de materiales cerámicos de alta densidad. También estos datos se pueden analizar gráficamente como se muestra en la Figura III.22, donde la densidad alcanzada es proporcional a la composición, notándose una ligera desviación en el compósito con 30% en peso de alúmina, debido a la mayor porosidad que éste presenta.

Tabla III 16. Datos de densidades de los compósitos sinterizados.

MUESTRA	Densidad teórica (gr/cm <sup>3</sup> )*	Densidad de sinterización (gr/cm <sup>3</sup> )**	% de densidad teórica*
ZTY	6,1000	6,0400	99,0163
SDI10	5,7396	5,6600	98,6131
SDI30	5,2204	5,0516	96,7665
SDI50	4,7873	4,7538	99,3002
SDI70	4,4206	4,3525	98,4594
SDI85	4,1804	4,1426	99,0957
SDI95	4,0343	4,0146	99,5116
SDI100	3,9600	3,9010	98,5101

\* La densidad Teórica y % de densidad teórica fueron calculadas de acuerdo al apéndice F.

\*\* Medida por desplazamiento de agua (método de Arquímedes).

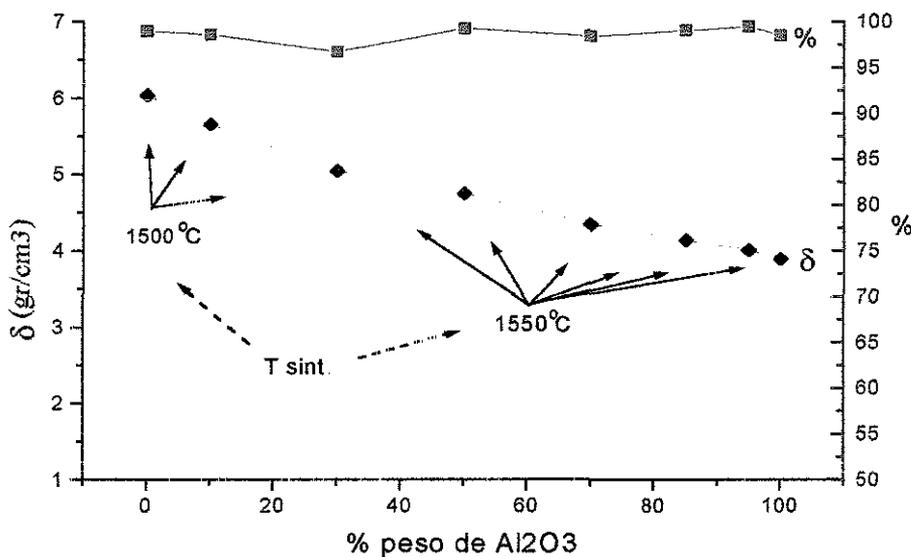


Figura III.22. Densidad de sinterización y % densidad teórica alcanzada de los compósitos de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3/Al_2O_3$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.11. PROPIEDADES MECÁNICAS.

En esta parte, se describen los resultados obtenidos de la medición de la microdureza Vicker's (dureza verdadera) y tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) de cada uno de los compósitos formulados.

#### III.11.1 Microdureza Vicker's.

En la Tabla III 17, se presentan los resultados de la medición de la microdureza Vicker's a diferentes cargas. Se puede apreciar que existe una variación de la microdureza, principalmente a cargas bajas, sobre todo si se grafican los valores de microdureza en función de la carga de indentación aplicada (Figura IV 23). En estas gráficas se puede encontrar el rango de carga confiable para poder obtener el valor de la microdureza. Observando cada una de las graficas se puede detectar el rango de carga donde la microdureza permanece prácticamente constante, este rango corresponde a cargas mayores o iguales a 0.5 kgf. Esto no quiere decir que la carga que se aplique puede ser indefinida, ya que una de las restricciones es que la carga confiable es la previa al microagrietamiento en las esquinas de la huella de indentación. Una vez que comienza a aparecer microagrietamiento, parte de la energía se gasta en la formación de la microgrietas y, por lo tanto, el valor de la microdureza ya no será el real<sup>[138]</sup>. En la Figura III.24a, se muestra una huella típica de indentación para la medición de la microdureza correspondiente a la muestra ZTY, se puede observar que no existe microagrietamiento en las esquinas del rombo, por lo que la medición es confiable.

Tabla III.17. Microdureza Vickers (Hv) de los compósitos sinterizados isotérmicamente

Carga (Kg)/muestra	ZTY	SDI10	SDI30	SDI50	SDI70	SDI85	SDI95	SDI100
0,2	1327	1290	1393	1533	1592	1813	1856	1857
0,3	1096	1350	1460	1557	1662	1760	1795	1807
0,5	1308	1343	1465	1569	1615	1778	1774	1758
1	1286	1388	1475	1555	1619	1730	1772	1771

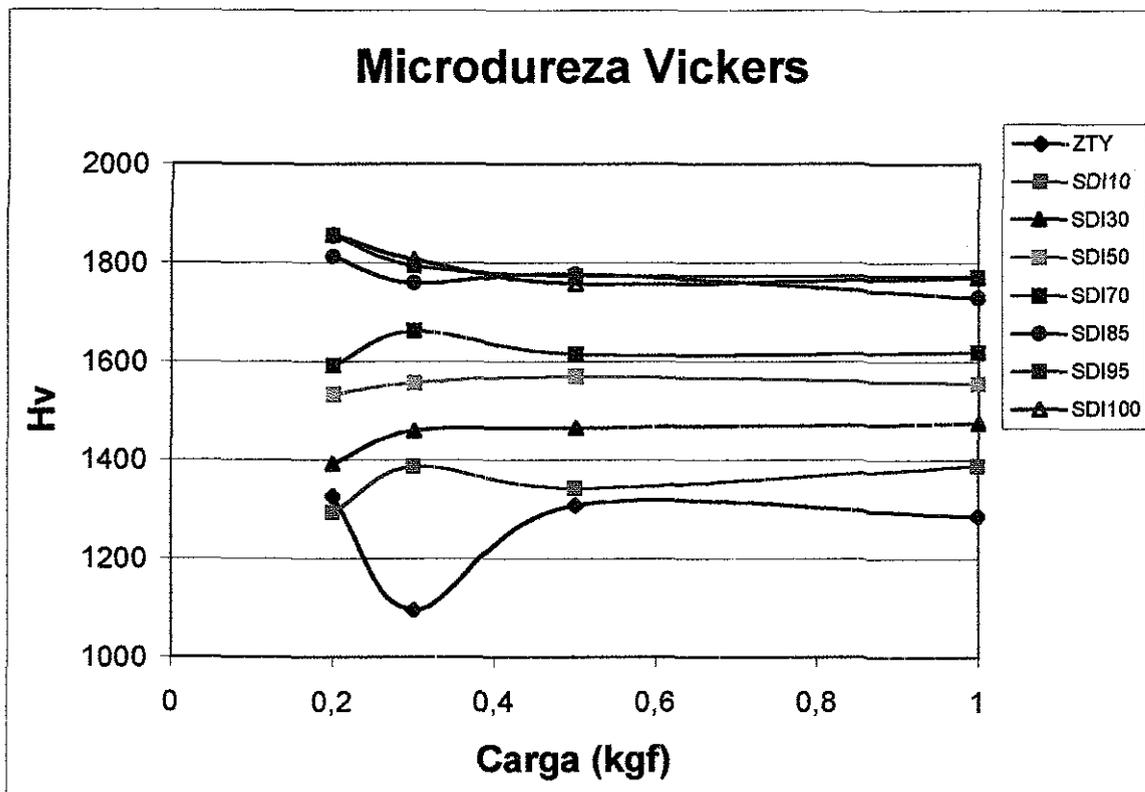
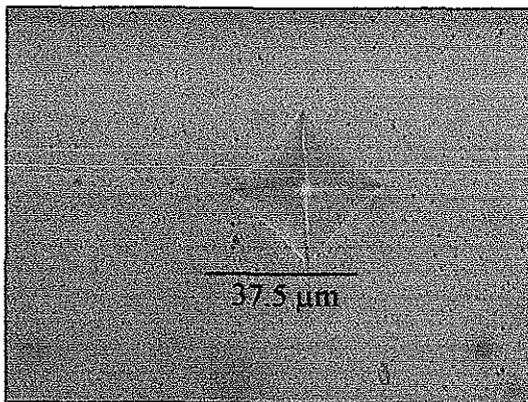
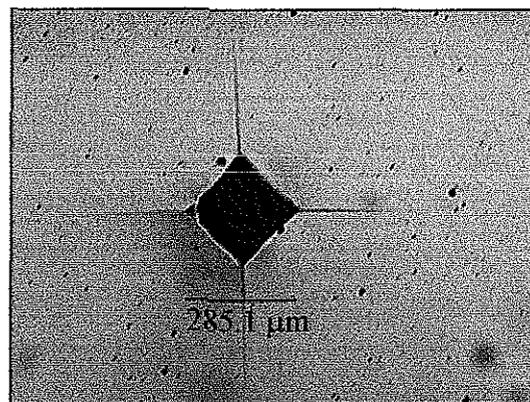


Figura III 23 Microdureza Vickers (Hv) de los compósitos sinterizados isotérmicamente en función de la carga de indentación.



a)



b)

Figura III 24. Huellas de indentación en la muestra ZTY. a)  $P = 1 \text{ kgf}$  y b)  $P = 10 \text{ kgf}$ .

**Dureza verdadera.** De acuerdo con lo expuesto en el apéndice C, la energía proporcionada por el indentador se divide en dos componentes: la que se utiliza para formar la nueva área de acuerdo con la geometría del indentador y la que se utiliza para deformar plásticamente el material. Esta última es la que corresponde a la dureza verdadera. En la Tabla III 18 y Figura III 25, se presentan los datos obtenidos de acuerdo con el contenido del apéndice C para el

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

cálculo de la dureza verdadera del compuesto SDI10, y en la Figura III 26 se muestran las gráficas de microdureza Vicker's y dureza verdadera del mismo compuesto. En esta última gráfica se puede apreciar la diferencia entre la microdureza obtenida directamente y la dureza verdadera calculada a partir del balance de energía.

Tabla III.18. Datos del compuesto SDI10 para el cálculo de la dureza verdadera (Hvo)

	d (micras)	P/d*	$dv = \beta d^3 / P$	$H_{vo} = 1,8544 \cdot 10^6 \cdot P / dv^2$	$H_v = 1,8544 \cdot 10^6 \cdot P / d^2$
Carga "P" (Kgf)					
0,2	16,95	0,01179941	19,1382251	1012,58176	1290,90419
0,3	20,3	0,01477833	21,9174187	1158,09947	1349,99636
0,5	26,28	0,01902588	28,5317641	1138,9802	1342,52599
1	36,55	0,02735978	38,3782078	1259,02409	1388,12526

\*d = longitud de la diagonal de la huella de indentación.

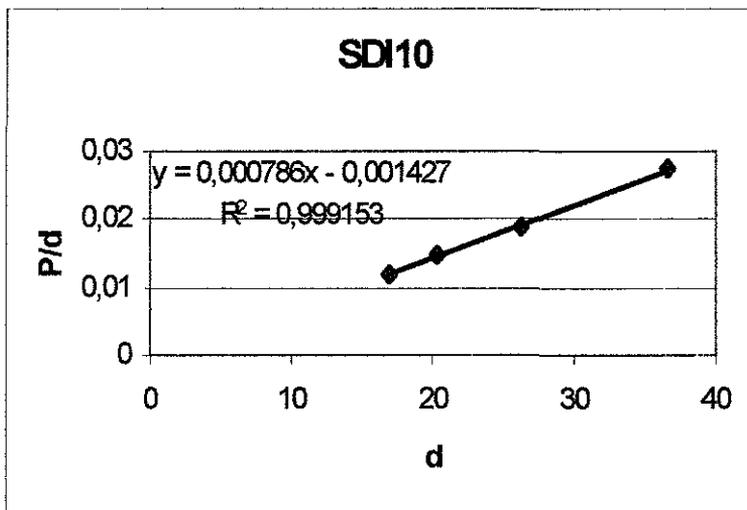


Figura III 25. Gráfica P/d (carga sobre longitud) vs d del compuesto SDI10.

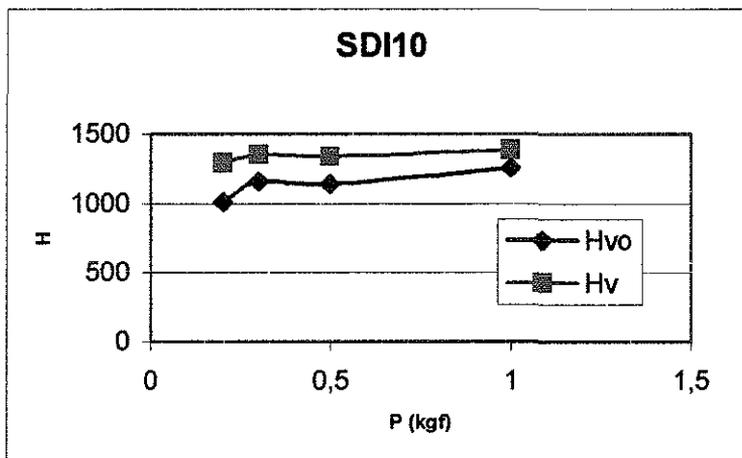


Figura III.26. Gráfica de microdureza vs P (carga) del compuesto SDI10.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La dureza verdadera obtenida con una carga de  $P=1$  kgf de acuerdo con el ejemplo anterior, se tomó como la representativa de cada compósito. En la Tabla III 19, se presentan los resultados de dureza verdadera obtenida y los obtenidos por Ramesh <sup>[137]</sup> en su trabajo de obtención de compósitos de alúmina - Y-IZP formados por colada de barbotinas a partir de polvos comerciales de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$  y sinterizados isotérmicamente a las mismas temperaturas de este trabajo. Como se puede observar, en los compósitos que contienen hasta 30% en peso de alúmina, las durezas son muy similares, excepto en el compósito SDI10 donde es ligeramente menor. A partir del compósito con 50% en peso de alúmina (SDI50) la microdureza es cada vez mayor, alcanzando un valor máximo para la muestra de alúmina pura (SDI100) de 18 26 GPa. En la Figura III. 27, gráficamente se puede apreciar mejor esta comparación.

Tabla III 19. Microdureza Vickers de los diferentes compósitos obtenidos en este trabajo y los encontrados en la bibliografía.

	Zárate	S. Ramesh <sup>[137]</sup>
Muestra	Hvo a P=1 kgf	Hv a P=11kgf
	(Gpa)	(Gpa)
ZTY	11,98	12,0
SDI10	12,34	13,0
SDI30	13,02	13,0
SDI50	14,93	14,4
SDI70	15,88	15,0
SDI85	18,06	15,5
SDI95	18,26	15,4
SDI100	18,66	15,3

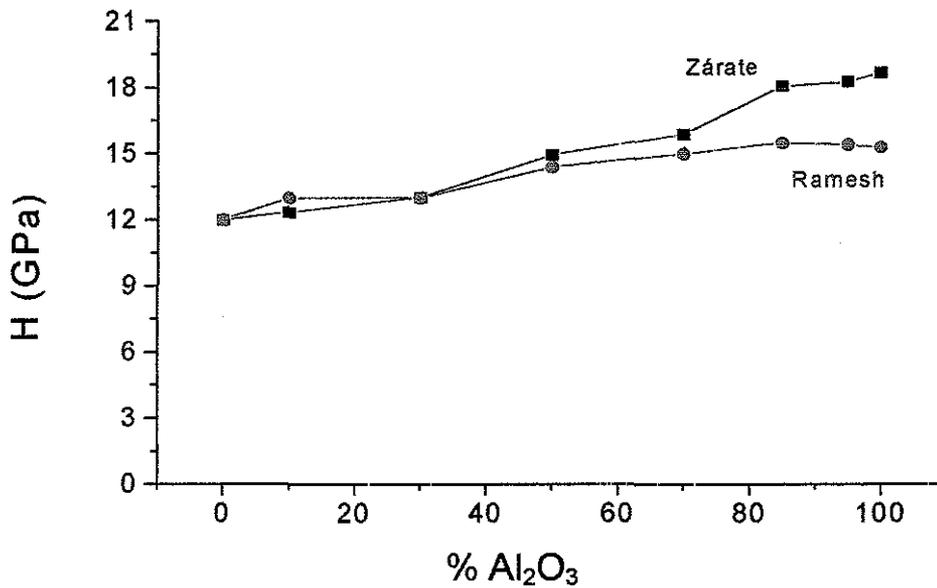


Figura III.27. Comparación de microdureza para cada uno de los compósitos obtenidos y los reportados por Ramesh<sup>[137]</sup>.

### III.11.2. Módulo de Young.

En la Tabla III.20, se presentan los valores obtenidos de la determinación del Módulo de Young (E). El Módulo de Young es una propiedad intrínseca de los materiales que en un material compuesto puede comportarse de acuerdo con la regla de las mezclas. El Módulo de Young reportado de la circonia oscila alrededor de 200 GPa, mientras que el de la alúmina se ha reportado hasta de 410 GPa. De acuerdo con estos valores, el compósito SDI10 es el que presenta el módulo de Young esperado por la regla de las mezcla, los compósitos SDI30 y SDI50 sólo tienen un comportamiento ligeramente proporcional al contenido de alúmina. A partir del compósito SDI70 el valor de E disminuye drásticamente, aunque el compósito SDI85 presenta una recuperación, sin embargo, no la suficiente para recuperar el comportamiento proporcional con el valor de la alúmina reportado. Esta disminución en el valor del Módulo de Young es debido a un macroagrietamiento que presentan las muestras al aumentar el contenido de alúmina, que se ocasiona en las primeras etapas de sinterización (calcificación), donde la salida de H<sub>2</sub>O quimisorbida juega un papel importante. En la Figura III 28, se muestra la micrografía tomada a

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

bajas magnificaciones (25X) de la muestra SDI70, donde se observa el macroagrietamiento causante de la disminución del Módulo de Young. Este macroagrietamiento aísla bloques bien sinterizados de mas de 1 mm, por lo que en la medición de la microdureza Vicker's no se ve reflejado con este defecto del material, ya que las huellas de indentación son de unas cuantas decenas de micras.

Tabla III.20. Módulo de Young de los compósitos obtenidos isotérmicamente.

Muestra	ZTY	SDI10	SDI30	SDI50	SDI70	SDI85	SDI95	SDI100
E (GPa)	184	232	235	248	200	300	220	230

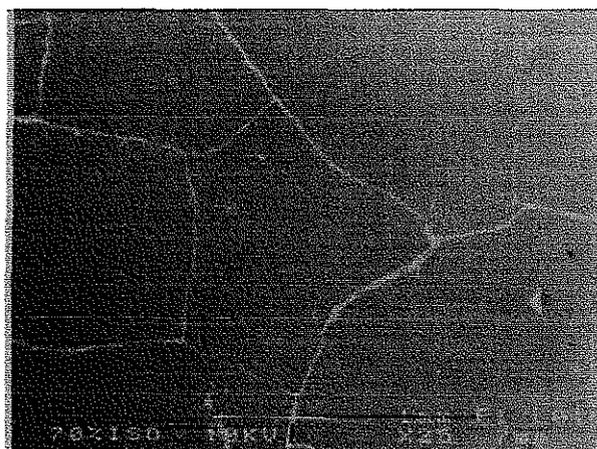


Figura III.28. Micrografía del compuesto SDI70 a bajos aumentos.

1 mm —————

### III.11.3. Tenacidad a la fractura, $K_{IC}$ .

La tenacidad a la fractura de los compósitos fue medida mediante la técnica de indentación que se describe en el Apéndice D. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla III.21 y en la Figura III.29. La muestra SDI95 fue la que presentó problemas durante las indentaciones debido al macroagrietamiento. Todas las fracturas provocadas por el indentador llegaban hasta las macrogrietas, por lo que no se pudo tener lecturas confiables. En la Figura III.30, se muestra la huella de indentación sobre la muestra SDI95 donde se puede observar una de las grietas provocadas que se enclava en una macrogrieta del material. Las otras tres grietas, que no se les ve

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

el final, también llegan hasta las macrogrietas. Cuando se encontraba una grieta de este tipo en los demás compósitos se descartaba la medición. Las grietas bien formadas por indentación, y además confiables, son como las que se muestran en la indentación de la Figura III.24b. De acuerdo a estos resultados, se observa que en los compósitos de matriz circonia, la muestra SDI10 es la que se ve mejor beneficiada por el refuerzo de las partículas de alúmina. La muestra SDI30 también presenta mejor resultado respecto a la circonia-itria (ZTY), pero disminuye respecto a SDI10. La muestra SDI85 es la que mejor ilustra el reforzamiento de la circonia en las muestras de matriz alúmina, debido al incremento en la tenacidad, con respecto a la alúmina pura (SDI100). La muestra SDI70 presenta un cambio drástico en el valor de  $K_{IC}$ , debido a la disminución del valor de E causado por el macrogrietamiento. La muestra SDI50 presenta un mejor valor de  $K_{IC}$  respecto a la SDI100, y una disminución respecto a la circonia (ZTY). En este compósito (SDI50) es donde es más difícil decidir cual es la matriz; suponiendo que la matriz es alúmina por el valor de densidad menor que la circonia, entonces se puede decir que la circonia refuerza a la alúmina. A pesar del macrogrietamiento observado, al aumentar el contenido de Pseudoboehmita, los valores de  $K_{IC}$  pueden ser comparables a los obtenidos por otros autores<sup>[78, 113, 114, 117, 120, 122, 124-126]</sup> utilizando diferentes técnicas de procesamiento; tal vez no en mejor valor, pero sí esta dentro de los rangos obtenidos.

Tabla III.21. Datos de la Tenacidad a la Fractura.

Muestra	ZTY	SDI10	SDI30	SDI50	SDI70	SDI85	SDI95	SDI100
$K_{IC}$ MPam <sup>1/2</sup>	5.76	6.97	6.41	4.93	3.54	4.75	-	3.29

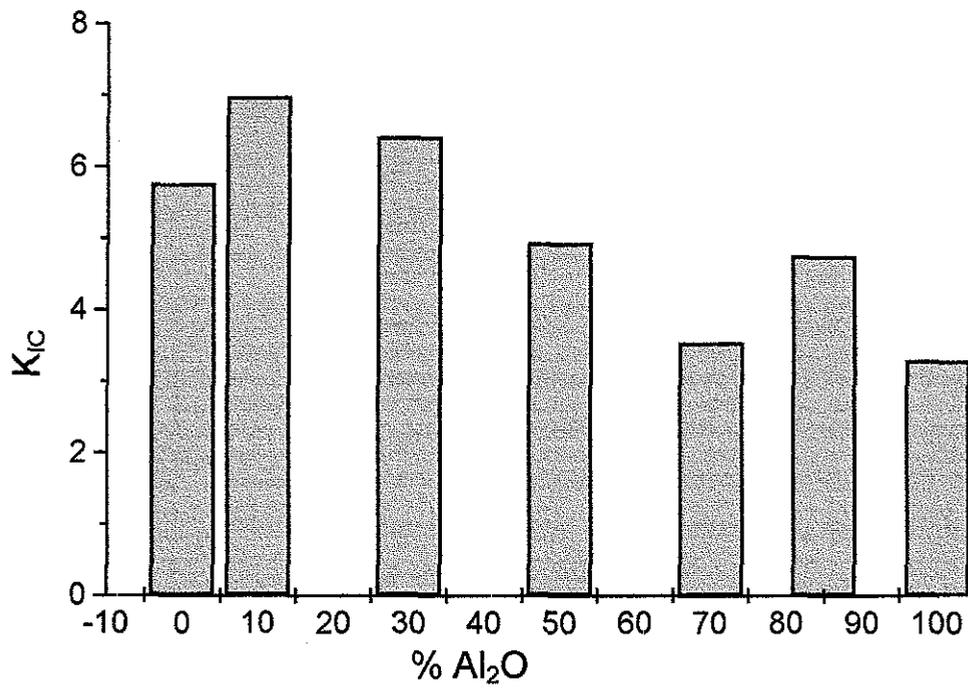


Figura III.29. Tenacidad a la Fractura de composites de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3/Al_2O_3$ , (MPam<sup>1/2</sup>).

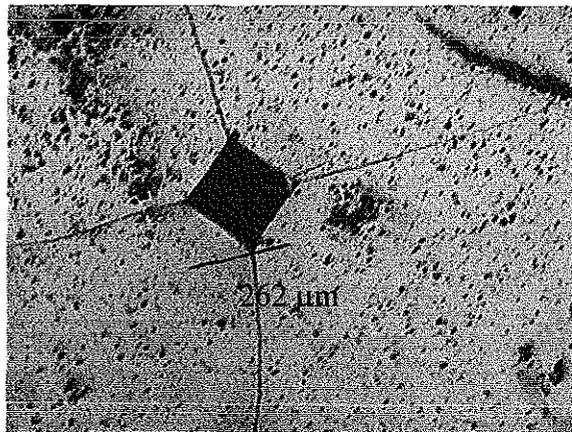


Figura III.30. Micrografia de una huella de indentación en el compuesto SDI95.

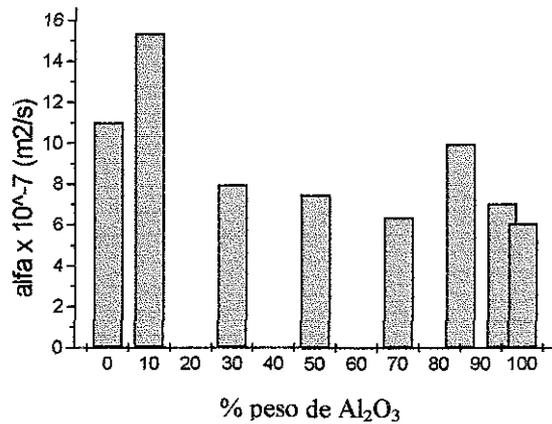
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.11. PROPIEDADES TÉRMICAS.

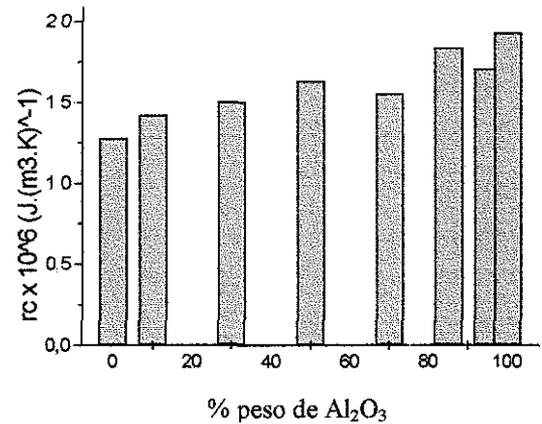
Los datos obtenidos sobre la medición de las propiedades térmicas de los compósitos de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3/Al_2O_3$ , según la técnica expuesta en el apéndice E, se muestran en la Tabla III.22, y también gráficamente en la Figura III.31. Como se sabe, la conductividad térmica es uno de los parámetros más sensibles a la variación de la microestructura; para la circonia se han reportado valores que van desde 1.3 hasta  $4 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  [139]. Esta variación está en función del procesamiento empleado y los dopantes utilizados, mientras que para la alúmina densa se reportan valores desde 16 hasta  $39 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  [139], dependiendo también de las técnicas de procesamiento y pureza. De acuerdo con estos datos, la muestra de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  pura (ZTY) y el compósito SDI10 (10 % en peso de  $Al_2O_3$ ) son los que presentan las mejores propiedades de conductividad térmica. A partir de la muestra SDI30, esta propiedad disminuye drásticamente incluso inferior a la de la ZTY debido, principalmente, a los defectos de micro y macroagrietamiento. Sin embargo, se puede observar que en la muestra SDI85 se recupera un poco este valor a pesar de los defectos mencionados de agrietamiento. El calor específico ( $\rho c$ ) no es tan sensible a los cambios microestructurales (en específico de defectos de agrietamiento), según se puede observar mejor en la Figura III.31b. Sin embargo, las muestras SDI70 y SDI95 se salen de la tendencia, debido a que son las que presentan un mayor macroagrietamiento, como se muestra en la Figura III.28 para la muestra SDI70. Puesto que la conductividad térmica es el producto de la difusividad térmica ( $\alpha$ ) y el calor específico, la variación de  $k$  dependerá principalmente de la difusividad térmica. El valor de la efusividad térmica, que es una cantidad relevante para determinar la rapidez de calentamiento o de enfriamiento de la superficie de la muestra (impedancia térmica)<sup>[140]</sup>, es proporcional a la conductividad térmica y al calor específico. Por eso es que la tendencia de la variación de los valores de la efusividad es parecida, principalmente a la de la conductividad térmica (Figura IV.31c). La Figura IV.31d presenta esta variación de la efusividad térmica en función de la composición. De acuerdo con esto, se puede decir que la efusividad térmica también es otro de los parámetros sensibles a las propiedades microestructurales, en este caso al micro y macroagrietamiento.

Tabla III.22. Datos de propiedades térmicas de los compósitos  $ZrO_2$ - $Y_2O_3/Al_2O_3$ .

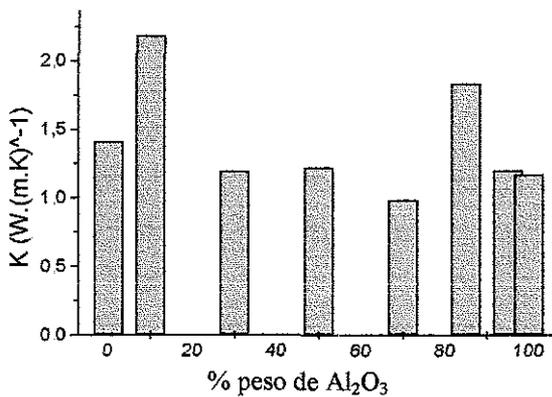
Muestra	$\alpha(m^2/seg)$ ( $\times 10^{-7}$ )	$\rho c(J.(m^3.K)^{-1})$ ( $\times 10^6$ )	K ( $W.(m.K)^{-1}$ )	e ( $W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1}$ )
ZTY	11.00	1.28	1.41	1343.43
SDI10	15.37	1.42	2.19	1763.11
SDI30	7.95	1.50	1.20	1341.44
SDI50	7.50	1.63	1.22	1414.44
SDI70	6.37	1.55	0.99	1238.61
SDI85	9.98	1.84	1.83	1835.45
SDI95	7.05	1.71	1.20	1432.24
SDI100	6.07	1.93	1.17	1503.61



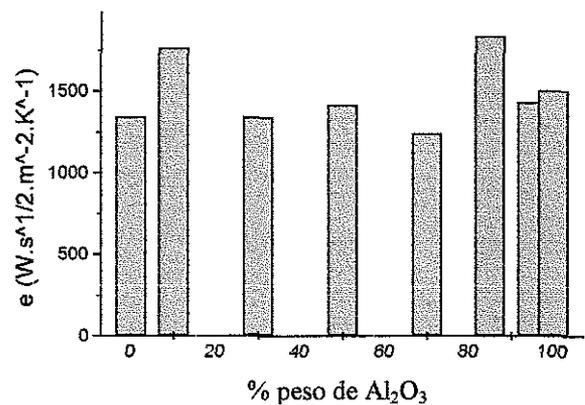
a)



b)



c)



d)

Figura III.31. Propiedades térmicas de los compósitos de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3/Al_2O_3$ . a) Difusividad térmica, b) Calor específico, c) Conductividad térmica y d) Efusividad térmica.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.13. PRODUCCIÓN DE SEMILLAS DE $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ A PARTIR DE PSEUDOBOEHMITA.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la formación de semillas y monolitos de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a partir de la misma materia prima, Pseudoboehmita.

#### III.13.1. Caracterización de las semillas de $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los resultados de DRX se muestran en la Figura III.32, los picos de la muestra de gel seco corresponden a la boehmita. A 1150°C se detectaron dos fases en el gel sin siembra,  $\theta$ - y  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , siendo necesario calentar a 1200°C para la transformación total a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por el contrario, el gel sembrado con 2% en peso de semillas de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  requirió temperaturas tan bajas como 1050°C para la transformación a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dando por consiguiente las semillas de segunda generación. Estos resultados están de acuerdo con los análisis de ATD (Figura III.33), donde la señal exotérmica asociada con la transformación  $\theta$ - a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue afectada por el sembrado. Adiciones de 2 % en peso de partículas de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  redujeron la temperatura de la señal exotérmica a 1065°C McArdle y Messing<sup>[143,144]</sup> atribuyeron esta reducción de la temperatura de transformación a la reducción de la barrera de nucleación, como un resultado de la nucleación heterogénea sobre la superficie de las partículas de siembra.

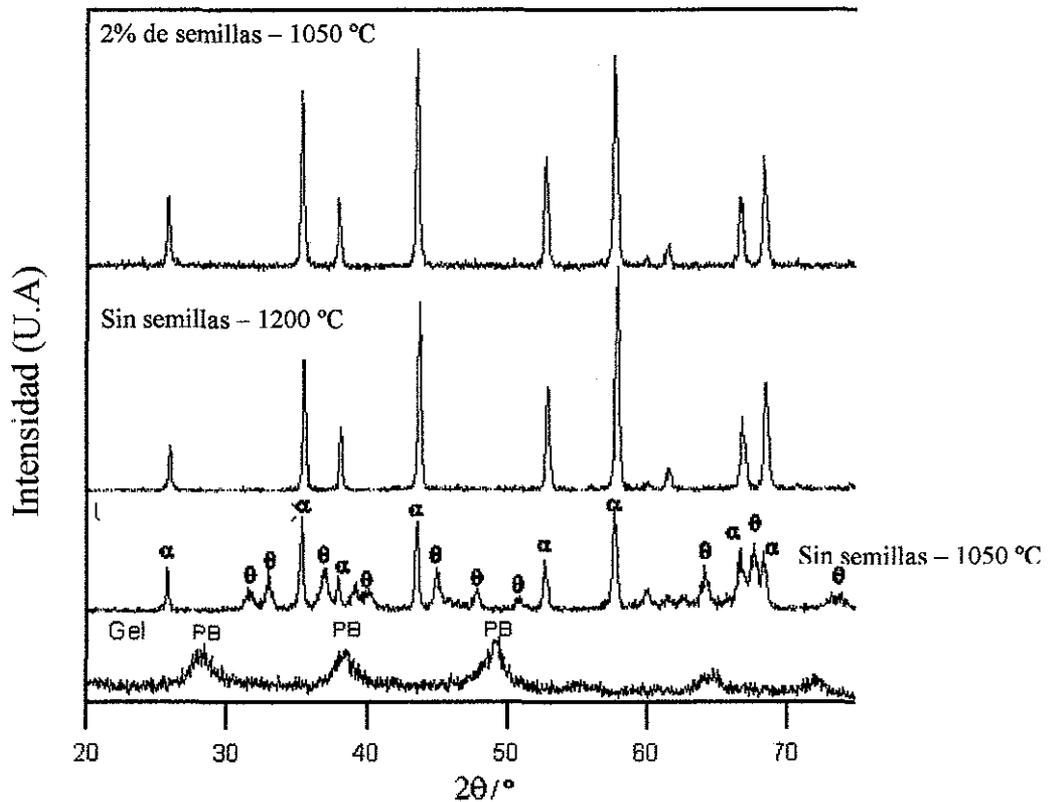


Figura III 32. Patrones de DRX de polvos de gel de pseudoboehmita, sin siembra calcinados a 1050°C y 1200°C, y geles con 2% en peso de siembra calcinados a 1050°C, respectivamente.  $\alpha$ = $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta$ = $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y PB=Pseudoboehmita.

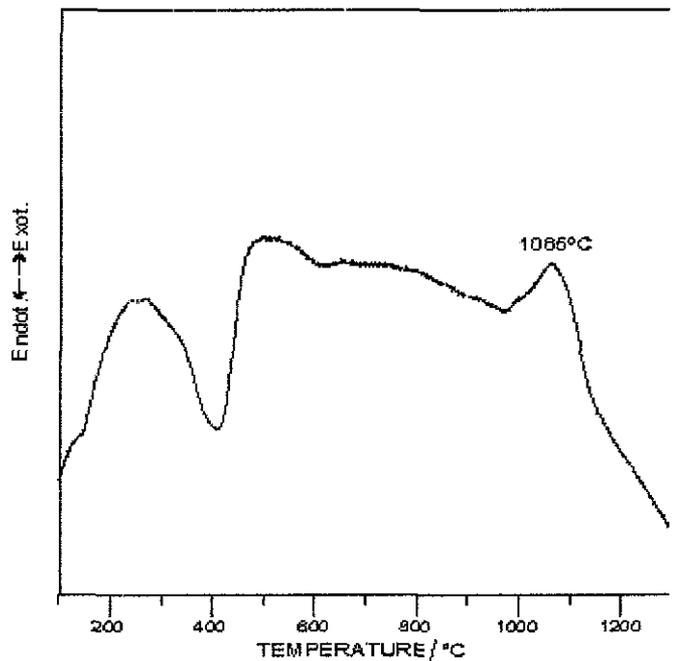


Figura III.33. Curva de ATD de la pseudoboehmita sembrada con 2% en peso de semillas de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La segunda generación de semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue caracterizada por MEB, ver la Figura III 34. El tamaño de los granos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está en el rango nanométrico, pero los granos forman pequeños aglomerados aún después del proceso de molido. Estos aglomerados afectan negativamente a la frecuencia de nucleación, sin embargo, debido a que las semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son adicionadas al sol estabilizado de pseudoboehmita a temperatura de reflujo, manteniendo la agitación y con la acción del ácido nítrico, toma lugar un proceso de desaglomeración, dando lugar a una transparencia progresiva del sol. Entonces el efecto del sembrado es incrementado significativamente como se muestra en el estudio de la microestructura.

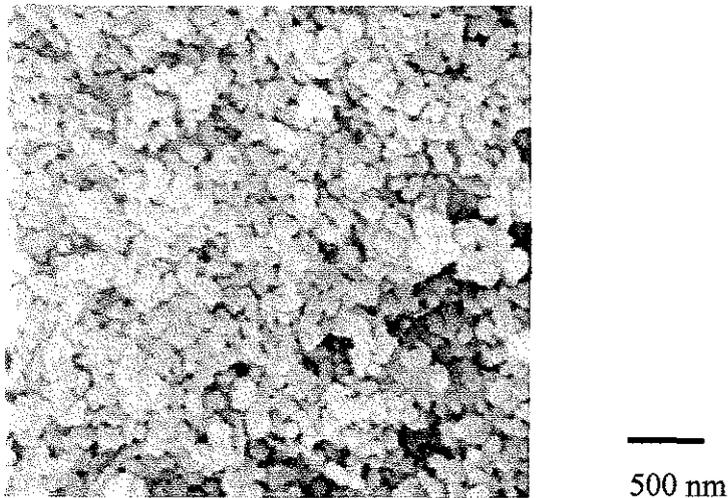


Figura III.34. Micrografía de MEB mostrando las semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de segunda generación.

### III.13.2. Caracterización de monolitos de $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para observar el comportamiento de la sinterización, primeramente se llevó a cabo un estudio de la distribución de tamaño de poro en monolitos de gel seco sin siembra y sembrados con 2 % en peso de semillas. Ambas muestras muestran una distribución de tamaño de poro estrecha (Figura III.35). La presencia de partículas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los geles sembrados no afectaron significativamente el grado de compactación. El análisis dilatométrico confirmó una diferencia significativa entre los monolitos sin siembra y con siembra, ver la Figura III.36. La muestra sin siembra muestra una primera inflexión alrededor de 1200°C correspondiente a la transformación  $\theta$ - a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para la muestra con 2% de siembra la inflexión toma lugar alrededor de 1100°C, mientras que el encogimiento continua hasta después de 1600°C para la muestra sin siembra, mostrando que la

densificación continua hasta altas temperaturas. En los monolitos sembrados la densificación permanece casi constante hasta 1400°C, y entonces de 1500°C el encogimiento continua debido a que ocurre un fuerte proceso de crecimiento de grano e incrementa el tamaño de poro. De estos resultados parece ser que temperaturas alrededor de 1400-1450°C son las mejores para el proceso de sinterización con un control microestructural efectivo.

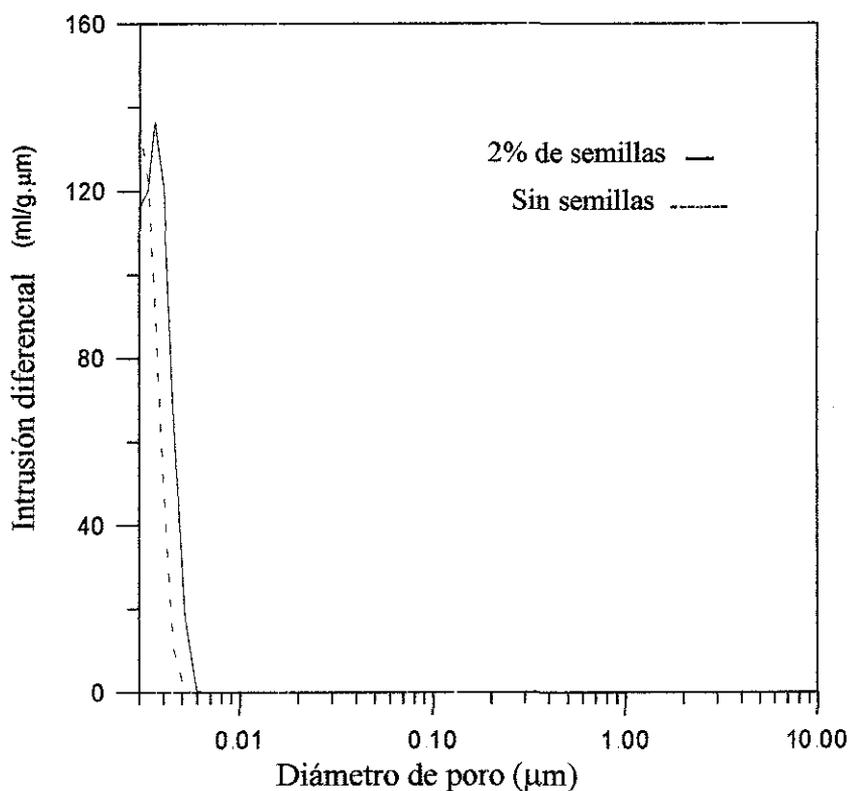


Figura III.35. Distribución de tamaños de poro en monolitos de pseudoboehmita sin siembra y sembrados con 2% en peso de semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

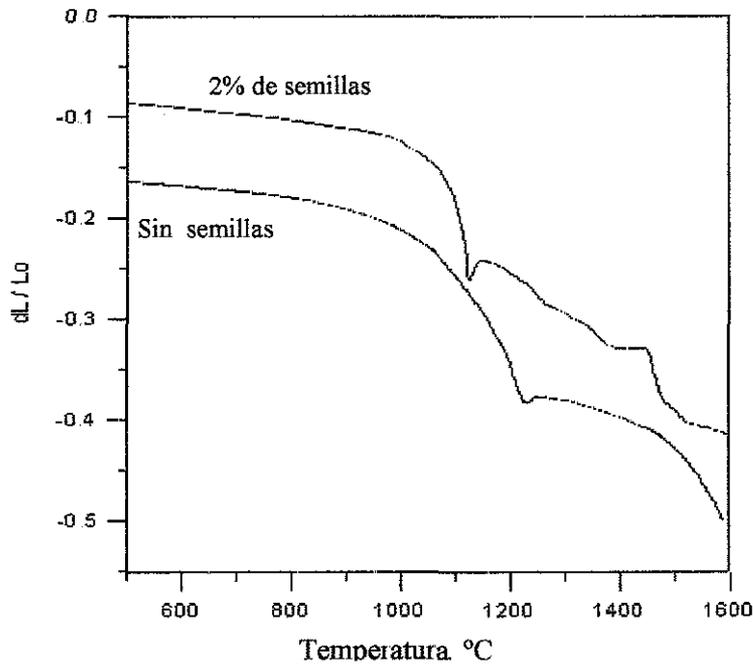


Figura III.36. Dilatogramas de monolitos sinterizados con y sin siembra de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En las Figuras III.37 y III.38, se muestra el desarrollo microestructural de monolitos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizados a dos temperaturas diferentes (1300 y 1450°C) con respecto al contenido de semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En la Figura III.37, se muestran las micrografías del efecto del sembrado en los monolitos sinterizados a 1300°C, donde es evidente el refinamiento de grano al comparar estas micrografías. La microestructura de los monolitos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sin siembra (Figura III.37a) presentan el típico desarrollo de la estructura vermicular de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Con sólo 2% en peso de semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figura III.37b) se obtuvo un cambio microestructural que afecta principalmente el tamaño de grano. La estructura vermicular está aún presente mostrando un parecido con el típico hábito de crecimiento de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Con 4% en peso de semillas se obtuvo un cambio drástico en la morfología de los monolitos (ver Figura III.37c). Se puede observar que los granos están bien definidos y homogéneos con tamaño submicrónico. En este caso, no hay parecido con la estructura vermicular, también es evidente el empaquetamiento cerrado de la microestructura. En la Figura III.38, se presentan las micrografías de los monolitos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizados a 1450°C. En la muestra sin siembra (Figura III.38a) se observa una microestructura de grano defectuosa; esto demuestra que la estructura vermicular mostrada en la Figura III.37a tratada a alta temperatura origina porosidad intragranular y crecimiento de grano anormal. También está presente en un grado menor la porosidad intragranular en la muestra sembrada con 1% en peso de

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura III.38b). Obviamente el crecimiento de grano es limitado por la presencia de las semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultando una estructura de grano submicrónica. En la muestra con 4% en peso de semillas, tratada térmicamente a 1450°C (Figura III.38c), también se desarrolla y se mantiene una estructura de grano submicrónico bien empaquetada. En esta estructura raramente se encontró granos con porosidad intragranular. Los granos más grandes alcanzaron 1  $\mu$ m de tamaño. Este resultado demuestra la eficiencia de las semillas en el proceso de sinterización de cerámicos de grano fino de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

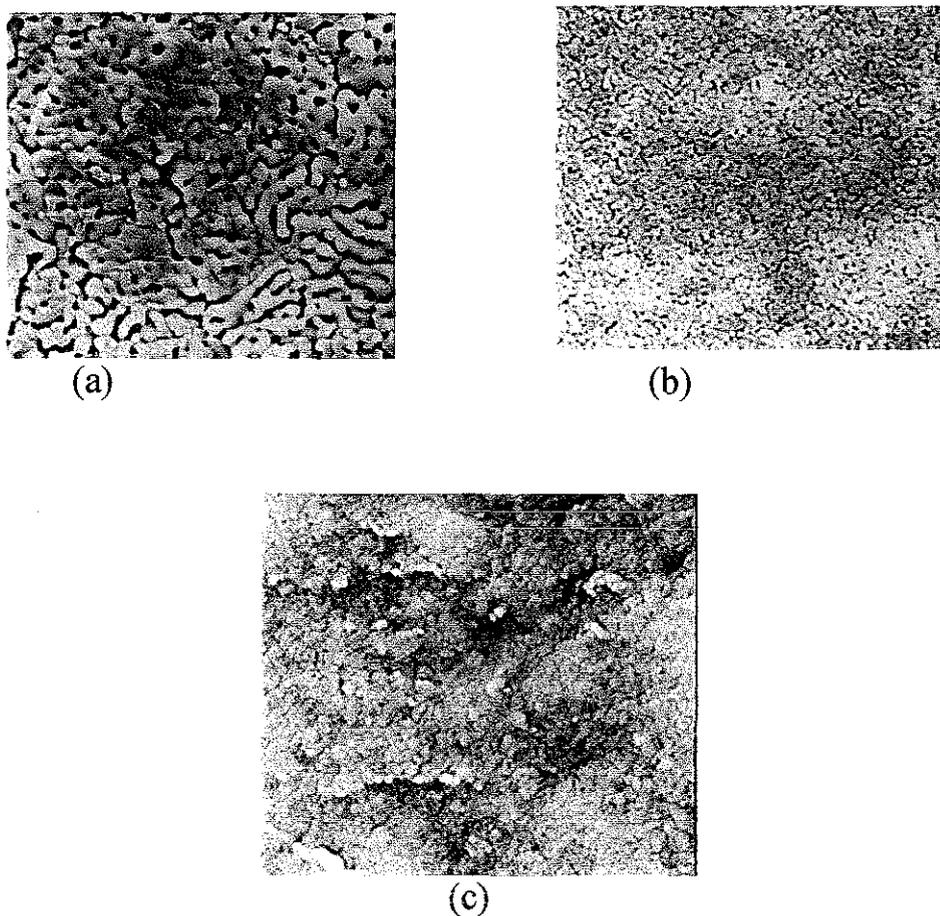
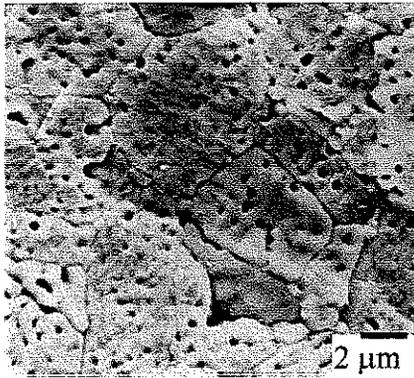
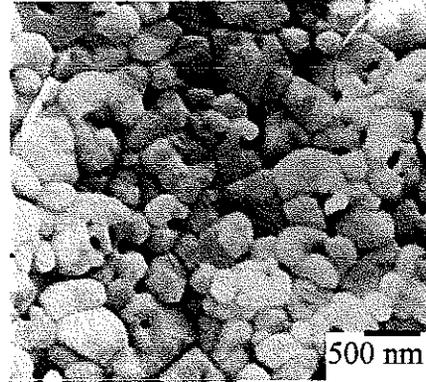


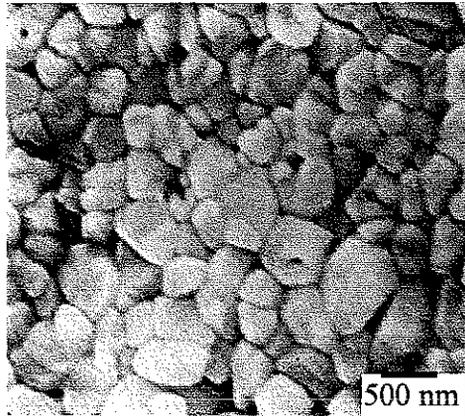
Figura III.37. Micrografías de muestras sinterizadas a 1300°C, sin siembra (a), sembradas con 2 % en peso de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) y 4 % en peso de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c). 1  $\mu$ m —



(a)



(b)



(c)

Figura III.38. Micrografías de muestras sinterizadas a 1450°C, sin siembra (a), sembradas con 1% en peso de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) y 4 wt %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CAPITULO IV

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### IV.1. PARTE I

En esta parte de la discusión de resultados, se discuten en forma general los resultados obtenidos del procesamiento de los compósitos de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  /  $Al_2O_3$  y su caracterización.

##### IV.1.1. Potencial zeta (ZP).

De los resultados de las mediciones de potencial zeta de cada uno de los compósitos y componentes del mismo, se encontró que los compósitos con mayor contenido de alúmina presentaron el mayor ZP en la región ácida y los de mayor contenido de circonia en la región básica. Con el mayor potencial zeta, los componentes sólidos permanecen mejor dispersados por la repulsión de la carga superficial, pero no así en el punto isoeléctrico (carga cero de la partícula) en donde éstas tienden a aglomerarse por la tendencia de estos sistemas a reducir su área superficial para minimizar su energía libre superficial. En la Figura III.3, se presentaron las curvas de potencial zeta, donde el punto isoeléctrico de la circonia resultó ser  $ZP \cong 3.0$  y para la alúmina y la pseudoboehmita  $\approx 9.2$  y  $\approx 8.2$ , respectivamente, los cuales coinciden con los obtenidos por otros autores. <sup>[141, 142]</sup> En este caso, los compósitos están formados por dos materiales que tienen valores diferentes de ZP en función del pH. La aportación de los componentes del compósito en el valor de potencial zeta global se ve reflejada en las curvas obtenidas para cada compósito, donde los valores máximos de ZP garantizan un nivel alto de dispersión. De acuerdo con esto, las suspensiones que fueron alimentadas al spray-dryer se ajustaron a diferentes valores de pH de mayor dispersabilidad

#### IV.1.2. Diseño experimental fraccionario $2^{k-1}$ .

La morfología, tamaño de partículas o aglomerados y su distribución son factores principales que influyen en el empaquetamiento de los mismos. Los polvos, producto de spray-dryer, generalmente tienen forma esférica y amplia distribución de tamaño de aglomerados, por lo que tienen la característica de flujo libre, factor importante en el proceso de formación de probetas en verde por prensado. Sin embargo estas propiedades dependen tanto de las características de la suspensión de alimentación, como de las condiciones de operación en el equipo de secado. En este trabajo, mediante diseño experimental  $2^{k-1}$  aplicado para cada composición, se trató de encontrar las mejores condiciones de operación de algunas de las variables de spray-dryer que más influyen en las características de los polvos: Contenido de sólidos en la suspensión, presión de aspersion y temperatura de secado. Esta última influye principalmente cuando se trabaja con suspensiones de geles o pseudogeles como en este caso, debido a que la velocidad de salida del agua de las gotitas formadas en la boquilla del atomizador influyen fuertemente en el valor del área superficial específica. Los resultados aportados por los modelos lineales encontrados por el desarrollo estadístico del diseño experimental presentado en la sección III 3 mostraron la relación que existe entre las tres variables de respuesta (densidad de muestras prensadas, área superficial específica y diámetro promedio de aglomerado). Como se observa en la tabla III.12, el diámetro promedio de los aglomerados se ve influenciado principalmente por el contenido de sólidos en la suspensión y la presión del aire de aspersion en la boquilla del atomizador, porque el tamaño y distribución de las gotitas formadas en el extremo de la boquilla varía generalmente en forma proporcional a la presión del aire de aspersion. Ahora bien, tomando una gotita como representativa de la suspensión que tiene un contenido X de sólidos, al ser eliminada el agua tendrá un diámetro D. Si esta misma gotita tuviera un contenido de sólidos mayor  $\Delta X$ , quedaría después de ser secada un aglomerado con diámetro mayor  $\Delta D$ . Por esto, en casi todas las composiciones se sugiere utilizar una presión de aspersion en el nivel alto, para tener aglomerados con diámetro promedio pequeños. Respecto a la densidad en verde, aparentemente se observa que la presión no tiene un mayor efecto, pero en realidad los aglomerados frescos producidos en el spray-dryer son suaves y pueden deformarse fácilmente, por lo que en el momento de aplicar una presión éstos se deforman y pueden llenar los huecos existentes entre los aglomerados y el efecto del tamaño puede ser mínimo. En este caso es más notable el efecto de la

temperatura, ya que como se dijo anteriormente la temperatura influye en la morfología interna de cada aglomerado. En este caso, en la variación del área superficial específica. También se observa, en general, que al aumentar la temperatura de secado los aglomerados tienden a endurecerse. Por eso la temperatura sugerida en la mayoría de las muestras para lograr mejor densidad es la del nivel inferior. También es importante mencionar que se cuidó la morfología de los aglomerados, resultando que, cuando el diámetro promedio crecía, el número de aglomerados en forma de dona era mayor, y a la vez el número de aglomerados en forma de dona aumentaba con el contenido de pseudoboehmita en los compósitos. Este comportamiento de la forma de aglomerados está relacionado con la viscosidad de la suspensión debido a que al aumentar la pseudoboehmita en forma de pseudo-gel aumenta la viscosidad, y por lo tanto, se necesita más energía para formar gotitas pequeñas.

Si los polvos aglomerados, producto del spray-dryer, fueran a ser tratados térmicamente a temperaturas mayores del secado normal, se recomienda obtener los polvos en condiciones donde se tengan diámetros pequeños de aglomerados, ya que los aglomerados al ser tratados térmicamente se endurecen y es más difícil deformarlos en la etapa de prensado, así como si se fueran a formar cuerpos por slip-casting. Por todo esto, los valores de las variables de entrada en el spray-dryer se eligieron de acuerdo con las condiciones sugeridas por el diseño experimental para tener mejores densidades en verde y diámetros de aglomerados pequeños.

#### **IV.1.3. Caracterización de polvos precursores de los compósitos.**

Las micrografías presentadas en la Figura III.6 correspondientes a los polvos secados con las condiciones sugeridas por el diseño experimental, muestran que casi todos los aglomerados son esféricos y con amplia distribución de tamaños. De los resultados de DRX mostrados en la figura III.7 se observa que la pseudoboehmita al ser tratada mecanoquímicamente y secada en el spray-dryer no sufre aparentemente ningún cambio cristalográfico. La pseudoboehmita es detectable a partir del compósito con 50% en peso de alúmina como pseudoboehmita. Esto es debido a que la circonia-itraia está altamente cristalizada comparada con la pseudoboehmita que es una fase

amorfizada. A partir del compuesto SDI50 las intensidades de la pseudoboehmita van aumentando al disminuir el contenido de  $ZrO_2-Y_2O_3$  en los compósitos

Las características de los polvos precursores de los compósitos obtenidos en las condiciones sugeridas por el diseño experimental presentaron, en general, mejores resultados de las variables de respuesta que los obtenidos en las propias corridas del diseño experimental (Tabla III.14), comprobando así, la efectividad del diseño experimental para mejorar las características de los polvos precursores de los compósitos de  $ZrO_2-Y_2O_3/Al_2O_3$ .

#### IV.1.4. Dilatometría.

El estudio de sinterización de los compósitos de  $ZrO_2-Y_2O_3/Al_2O_3$  se llevó a cabo mediante dilatometría (Figura III.8) y la obtención de curvas de densidad en función de la temperatura de sinterización (Figuras III.9 y III.10). El comportamiento del cambio de volumen en función de la temperatura es debido en este caso a las transformaciones térmicas sucesivas de la pseudoboehmita hasta llegar a alfa-alúmina ( $PB \rightarrow \gamma$ -alúmina  $\rightarrow \delta$ - y  $\theta$ -alúmina  $\rightarrow \alpha$ -alúmina), a la transformación de la fase monoclinica remanente en el polvo de  $ZrO_2-Y_2O_3$  y a la sinterización de ambos componentes de los compósitos. Efectivamente, estos procesos de transformación y sinterización de cada componente en forma individual se ven influenciados por la presencia del otro. Así, la adición de semillas a la pseudoboehmita provoca disminución de la temperatura de la transformación  $\theta$ -alúmina  $\rightarrow \alpha$ -alúmina, disminución en la temperatura de sinterización, y, por lo tanto, mejor control microestructural. Cambiando la morfología vermicular característica en la sinterización de la alúmina a partir de fases precursoras por una morfología más compacta formada por granos facetados (Figura III.14h) La adición de semillas a fases precursoras de alúmina ha sido estudiada en otros trabajos <sup>[33, 53-58, 60, 61, 143,144]</sup>, donde se ha encontrado que para mejor efectividad en el control de los procesos de transformación-sinterización es necesario utilizar semillas de alfa-alúmina con tamaños de partícula de  $\approx 0.1 \mu m$  o menores, debido a que cuando menor es el tamaño, la frecuencia de nucleación es mayor y, por lo tanto, mayor control microestructural.

De acuerdo con las observaciones hechas de la Figura III 8, la influencia de la circonia en los procesos de transformación-sinterización de la pseudoboehmita es muy notable. La presencia de circonia como segunda fase en los compósitos de alúmina-circonia retarda la temperatura de transformación  $\theta$ -alúmina  $\rightarrow$   $\alpha$ -alúmina y también la temperatura de sinterización. En los compósitos de matriz de circonia, la presencia de alúmina disminuye ligeramente la temperatura de máxima velocidad de sinterización, pero retarda el inicio de la temperatura de sinterización. Estos resultados están de acuerdo con el trabajo de J. Zárate et al. (2001)<sup>[135]</sup> donde se presentan resultados de la variación del inicio de la sinterización en función del contenido de alúmina

#### **IV.1.5. Sinterización. caracterización estructural de los compósitos.**

El comportamiento de los compósitos en la sinterización se presentó en las Figuras III 9 y III 10, donde se observa la influencia entre ambos componentes. En la densidad verdadera, la presencia de alúmina, hasta 10% en peso, disminuye la temperatura donde se cierra la porosidad abierta respecto a la ZTY. Comparando con la temperatura de sinterización (Tabla III 15), el compósito SDI10 tiene menor temperatura de sinterización respecto a la ZTY. Cuando la porosidad abierta se convierte en porosidad cerrada, produce disminución de la densidad verdadera debido a que el líquido no entra en los poros cerrados y, por lo tanto, el volumen de éstos se suman al volumen del material de la muestra. Después, al aumentar la temperatura y dependiendo del número de coordinación del poro, éstos pueden cerrarse o crecer más. En este caso, y en todas las otras muestras, al aumentar la temperatura, se recupera la densidad verdadera. En el compósito con 30% en peso de alúmina, la temperatura de disminución de porosidad abierta se incrementa en 100°C, y para los compósitos con 50 – 95% en peso de alúmina la temperatura se incrementa en 150°C respecto a la del compósito SDI10. La presencia de circonia en la matriz de alúmina provoca un aumento en la temperatura de disminución de la porosidad abierta que teniendo en cuenta el estudio de dilatometría. Esta disminución de temperatura corresponde a un incremento en la temperatura de sinterización. La variación de la densidad aparente muestra el avance real de la densificación total de los cuerpos en función de la temperatura. En la Figura III 10, se presentó este comportamiento, donde se observa cómo la densidad aumenta con la temperatura hasta llegar a un rango de temperatura donde ya no es posible aumentar más, debido a que los poros remanentes son aquellos que tuvieron desde el inicio un número de coordinación mayor al

crítico<sup>[13]</sup> para poder desaparecer. Estas curvas fueron de gran importancia en la selección de la temperatura de sinterización debido a que se puede elegir la temperatura de inicio en este rango y así poder alcanzar la densidad más alta de acuerdo con el procesamiento previo y evitar un crecimiento de grano no deseado. Estas densidades son muy parecidas a las obtenidas por Ramesh (2000) <sup>[137]</sup> en sus compósitos de circonia-alúmina formados por colada de barbotinas a partir de polvos comerciales

Las fases cristalográficas después de la sinterización fueron  $t\text{-ZrO}_2$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Como era de esperarse, la circonia en fase monoclinica inicial fue transformada durante la sinterización a la fase tetragonal y retenida en forma metaestable durante el enfriamiento. La pseudoboehmita también fue transformada totalmente a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### IV.1.6. Caracterización estructural de los compósitos.

**Análisis por MEB.** La microestructura de los materiales también se ve influenciada por la presencia de segundas fases, como es el caso de los materiales compuestos. Estos compósitos están formados por dos componentes (alúmina y circonia) que en términos de diagramas de equilibrio, son compatibles, esto quiere decir que no presentan miscibilidad o formación de nuevas fases en el rango de temperatura usado. Una característica importante de los compósitos es el tamaño de grano obtenido después de la sinterización, ya que de ello depende en gran parte las propiedades finales de los materiales. En las Figuras III.12 y III.14 se presentaron micrografías de muestras fracturadas y pulidas con ataque térmico respectivamente, donde se observó en las muestras fracturadas que la morfología de la superficie de fractura se puede dividir en tres categorías: a) los compósitos de matriz de circonia que presentan una microestructura fina con poca porosidad intergranular, b) compósitos intermedios (SDI50 – SDI85) que muestran una morfología formada por aglomerados bien sinterizados formados por partículas bien distribuidas de ambas fases con tamaños que van desde submicrónicos para la circonia (tonalidad brillante) y la alúmina (tonalidad oscura), hasta mayores de una micra para la fase alúmina en los compósitos de mayor cantidad de alúmina, y c) compósitos de matriz de alúmina con poca cantidad de circonia, donde la morfología es la característica de la propia alúmina, formada por granos grandes facetados de la fase alúmina, con porosidad intergranular. La micrografías que muestran

la superficie pulida y atacada térmicamente presentan la mejor forma de apreciar la distribución y tamaño de los granos de ambas fases. La presencia de un componente como segunda fase permite tener control microestructural, debido a que evita el crecimiento de grano durante el proceso de sinterización, teniendo así, mejores propiedades finales. En el caso del compuesto con 10% en peso de alúmina se tiene una microestructura submicrónica más fina que en la ZTY y que en el compuesto SDI30. La principal causa para este caso es que fue sinterizado a menor temperatura que las muestras ZTY y SDI30, pero también se puede observar cierta porosidad intergranular de tamaño submicrónico que se podría eliminar si se eleva la temperatura de sinterización, pero se corre el riesgo de incrementar el tamaño de grano y disminuir algunas de las propiedades finales. En el caso de adiciones de circonia a la alúmina se observa cómo la circonia evita el crecimiento de los granos de alúmina, incluso, con un 15% en peso de circonia (SDI85) se evita la formación de plaquetas características en la alúmina pura. En cuanto a la distribución de las fases, a pesar de que las suspensiones iniciales fueron preparadas en las mejores condiciones de pH, se pudo apreciar que los granos de las fases minoritarias algunas veces forman pequeños aglomerados. Es decir, no se alcanzó a lograr una total dispersión. Pero si estas estructuras se comparan con las reportadas en otros trabajos pueden ser mejores en la mayoría de los casos en cuanto a distribución de fases y tamaños<sup>[114, 137]</sup>. Sin embargo, no se pudo evitar el macroagrietamiento al aumentar la cantidad de alúmina derivada de pseudoboehmita. En la sección correspondiente a las recomendaciones, se hará énfasis en la sugerencia de rutas para poder evitar este macroagrietamiento sin perder las características estructurales de los compósitos obtenidas en este trabajo.

**Análisis por MET.** De acuerdo con los resultados obtenidos en las muestras de polvos calcinados a 1250°C, se encontraron las dos fases de la circonia (tetragonal y monoclinica). Esto quiere decir que la circonia a esta temperatura no se ha transformado totalmente a la fase tetragonal, a pesar de que la cantidad de  $Y_2O_3$  (3% mol) como dopante, y de acuerdo al diagrama de equilibrio de la Figura I.5, a 1250°C se debería de estar en un área de fase tetragonal pura. Los polvos iniciales de circonia-itra tiene un 65% de fase tetragonal, por lo que el 35% de fase monoclinica debe ser transformado durante el tratamiento térmico. Esta fase monoclinica puede ser debida a que no tuvo el tiempo suficiente para su transformación completa, o durante el enfriamiento cierta cantidad de circonia tetragonal se transformó en monoclinica. Respecto a la fase  $\alpha-Al_2O_3$ , se confirmó la presencia de esta fase pura, pero se presentó el fenómeno de la

aparición de reflexiones prohibidas que sólo se habían detectado previamente en películas delgadas de alúmina a partir de la oxidación del metal aluminio y calcinadas a  $1200^{\circ}\text{C}$ <sup>[137b]</sup>. En este caso, este fenómeno se atribuye a que la temperatura de calcinación esta muy cerca de la temperatura de transformación  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (aprox.  $1100^{\circ}\text{C}$ ) y puede ser posible que la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  recién formada aun no este totalmente en equilibrio y por lo tanto se tengan patrones con reflexiones extras. También se observa que existe alta rugosidad en la superficie de las partículas de alúmina, como se muestra en las Figuras III.16b y III.16c. A su vez, esta rugosidad es formada por el alto encogimiento debido al tratamiento térmico que a  $1200^{\circ}\text{C}$  es mayor de 15% para la alúmina pura a partir de pseudoboehmita (ver curva de dilatometría de la Figura III.8h). Una vez que comienza el crecimiento de grano por la sinterización, esta rugosidad desaparece.

En las muestras sinterizadas se encontraron dos fases de circonia ( $\text{ZrO}_2\text{-t}$  y  $\text{ZrO}_2\text{-m}$ ). De acuerdo a los resultados de DRX (Figura III.11), no debe haber  $\text{ZrO}_2\text{-m}$  puesto que esta 100% estabilizada. La razón por la cual aparece la fase monoclinica es debido a que la circonia metaestable en fase tetragonal se transforma en monoclinica durante la preparación de la muestra por los esfuerzos inducidos durante el desbaste mecánico (ver mecanismo de endurecimiento por transformación, sección I.4.2). A pesar del tratamiento térmico a  $1000^{\circ}\text{C}$  la fase monoclinica no logra transformarse a la tetragonal, sólo ayuda a tener patrones más definidos debido al relajamiento de la estructura, como se muestra principalmente en las Figuras III.17 y III.18 donde desaparece el borde de grano escalonado de los granos de fase tetragonal y los patrones no presentan dobles difracciones.

#### **IV.1.7. Propiedades mecánicas y térmicas de los compósitos.**

Las propiedades mecánicas y térmicas son algunas de las más importantes que se deben considerar en un material cerámico estructural, como es el caso de los materiales compuestos estudiados en este trabajo. Los defectos de los materiales muchas veces ayudan a mejorar alguna propiedad, dependiendo a que nivel estructural esté ese defecto. Es decir, a nivel micro o macroestructural, por ejemplo, el microagrietamiento controlado puede incrementar la tenacidad a la fractura debido a que las microgrietas absorben parte de la energía de la grieta principal haciendo que ésta pierda parte de su energía total. Esto también se presenta por la presencia de

una partícula extraña que logre la desviación de una grieta, haciéndola perder energía por recorrer un camino más largo, así como la presencia de un poro que puede servir como sumidero de energía, etc. Generalmente, los defectos controlados a nivel microestructural pueden ayudar a mejorar alguna propiedad del material. En este caso, la microdureza Vickers (dureza verdadera) se vio favorecida en todos los compósitos por las características microestructurales logradas debido a que para la caracterización de esta propiedad sólo se ve involucrado un volumen de alrededor de una centena de micras. Los resultados en esta propiedad resultaron ser mejores que los reportados por Ramesh<sup>[137]</sup>, principalmente al aumentar el contenido de alúmina, debido a que en este trabajo, a diferencia del de Ramesh (polvos comerciales de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$ ) se partió de un sol de pseudoboehmita sembrado con  $\alpha$ - $Al_2O_3$  que nos proporciona una mejor dispersión de las fases, así como también se lograron mejorar algunas variables de procesamiento.

Para las demás propiedades mecánicas y térmicas estudiadas aquí, el volumen involucrado en las mediciones es mucho mayor. El principal macrodefecto observado en estos compósitos fue un macroagrietamiento que fue más notable en los compósitos de matriz de alúmina, principalmente en el compósito SDI70. Este macroagrietamiento fue formado durante las primeras etapas del tratamiento térmico, donde la deshidroxilación de la pseudoboehmita tiene lugar, durante la formación de  $\gamma$ -alúmina. Las propiedades más sensibles a este defecto fueron el módulo de Young (E), la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) y las propiedades térmicas (difusividad térmica ' $\alpha$ ', conductividad térmica ' $k$ ' y efusividad térmica ' $e$ '). En la Figura IV.1, se presenta una triple gráfica donde están presentes estas propiedades. La representación de las propiedades térmicas está dada sólo por la conductividad térmica que tiene el mismo comportamiento que la difusividad y efusividad térmica. Como se observa, hay una relación clara en el comportamiento de estas propiedades. El compósito SDI10 fue el que presentó las mejores propiedades. Esto era de esperarse desde que se presentó la microestructura en la Figura III.14b, donde se tiene la microestructura más fina y la fase de alúmina está bien distribuida. En el compósito SDI30, a pesar de que no se observó macroagrietamiento, disminuyen estas propiedades. Según se presenta en este trabajo, esto es debido al mayor crecimiento de grano observado en la Figura III.14c, respecto a las muestras ZTY y SDI10. Los compósitos SDI50, SDI70 y SDI95 presentan propiedades similares a la muestra de alúmina pura. En estos casos las adiciones de circonia como segunda fase tienen poco efecto. El compósito SDI85 presenta un aumento en estas

propiedades ( $E$ ,  $K_{IC}$  y  $k$ ) respecto a los compósitos de matriz de alúmina, sin tomar en cuenta el compósito SDI50, donde el valor de  $K_{IC}$  es mayor que estos compósitos, demostrando de esta manera que la cantidad de circonia más recomendada para reforzar la fase alúmina y para incrementar las propiedades térmicas de la alúmina a partir de pseudoboehmita es 15% en peso.

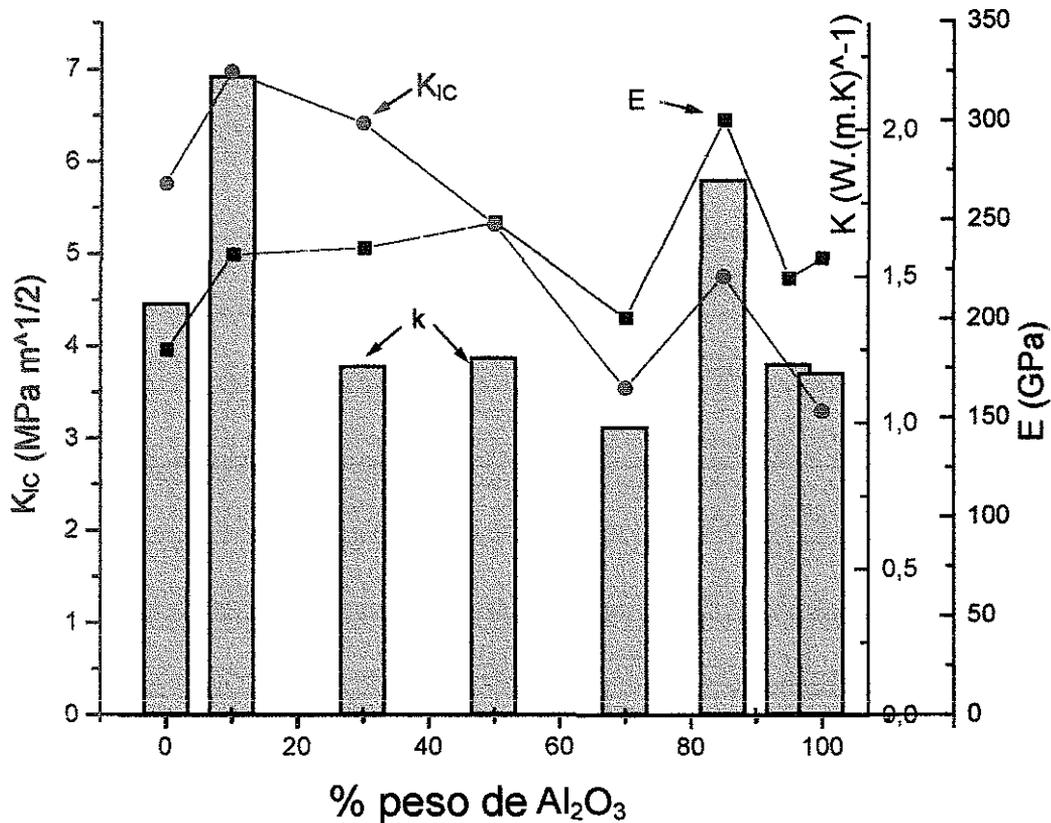


Figura IV.1. Gráficas de la conductividad térmica,  $K$  (barras), el módulo de Young,  $E$ , (línea azul) y la tenacidad a la fractura,  $K_{IC}$ , (línea roja), en función del contenido de alúmina de los compósitos de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3/Al_2O_3$  sinterizados isotérmicamente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## IV.2. PARTE II

En esta sección se discuten los resultados obtenidos en la producción de semillas nanométricas y monolitos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de la misma pseudoboehmita utilizada en los compósitos de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### IV.2.1. Caracterización de semillas y monolitos de $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Comúnmente, las semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son derivadas de polvos comerciales o rutas sintéticas, donde las semillas son diferentes de la fase precursora ó alúmina anhidra usada para producir cuerpos cerámicos. Recientemente, Kwon and Messing<sup>[145]</sup> propusieron un método de preparación de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir de mezclas prensadas en seco de boehmita (pseudoboehmita) y  $\alpha$ -alúmina fina; las semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron obtenidas de alúmina comercial. En este caso, al contrario de la práctica común, se desarrolló un nuevo método de producción de semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su aplicación in situ, dentro del mismo ciclo de producción con entrada y salida de materia prima pseudoboehmita y monolitos sinterizados de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. La eficiencia de las semillas fue probada en la producción de los monolitos con siembra donde se tuvo un cambio favorable en la morfología, teniendo así cuerpos de alúmina con microestructura controlada. Por lo tanto, los costos de fabricación de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podrían ser reducidos significativamente en comparación con aquella preparada a través de hidrólisis de un alcóxido de aluminio caro o alúmina comercial. De esta manera, la producción a escala comercial podría ser viable.

Las semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> producidas a partir de pseudoboehmita ayudaron a reducir la temperatura de transformación  $\theta \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a tener un mejor control microestructural sólo en la formación de monolitos de alfa-alúmina. En la tesis de maestría de Zárate J.<sup>[9]</sup> en una de las rutas de procesamiento se estudió<sup>[135]</sup> el efecto de la siembra con  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial en estos compósitos, donde el efecto de la siembra se ve reflejado principalmente en la transformación  $\theta \rightarrow \alpha$  y sinterización de la fase alúmina, teniendo finalmente un mejor control microestructural en la forma y tamaño de grano. Por lo tanto, las semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formadas a partir de la

misma pseudoboehmita precursora pueden sustituir a las comerciales utilizadas en los compósitos formulados en este trabajo

Finalmente se puede concluir que con los resultados obtenidos en esta investigación se cumplen los objetivos propuestos de exploración el compósito  $ZrO_2$ - $Y_2O_3/Al_2O_3$  a partir de la pseudoboehmita sembrada con  $\alpha$ - $Al_2O_3$  comercial en función de la optimización y mejoramiento de algunas variables de procesamiento que permitieron obtener compósitos con excelentes características microestructurales lográndose incrementar las propiedades físicas de los componentes individuales: Densidad, propiedades mecánicas y térmicas. También se logró probar que la pseudoboehmita no sólo proporciona resultados favorables en los compósitos, si no que también es una excelente materia prima para la producción de semillas nanométricas de  $\alpha$ - $Al_2O_3$  habiéndose mostrado su eficiencia en la producción de monolitos de alúmina (de la misma pseudoboehmita) con buen control microestructural.

## CONCLUSIONES

### PARTE I.

#### Procesamiento de polvos precursores de los compósitos.

- 1 - La mayor dispersabilidad para las suspensiones con 0, 10, 30 y 50 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se logra a pH 9-10, y para las suspensiones con mayor cantidad de alúmina el rango de pH varía entre 1 8-2.2, gobernando de este modo el comportamiento superficial del oxido de mayor contenido en el compósito.
2. La variable que más influye en el diámetro promedio de los aglomerados en los compósitos secados por pulverización es la presión de aspersion, y el contenido de sólidos en la suspensión, mientras que para el área superficial específica y la densidad en verde es la temperatura en la zona de secado y contenido de sólidos en la suspensión, debido a que el empaquetamiento de los aglomerados depende de su consistencia, forma y tamaño que está en relación directa con el tamaño de la gotita formada en la boquilla de aspersion, que a su vez este tamaño depende de la presión de aspersion y el contenido de sólidos. La temperatura influye principalmente en el área superficial específica ya que la pseudoboehmita se encuentra en forma de pseudogel con una gran cantidad de agua adsorbida que es fuertemente sensible a la temperatura de secado.
3. Mediante cálculo estadístico en el diseño experimental fraccionario  $2^{K-1}$ , se obtuvieron modelos lineales para cada una de las variables de respuesta (densidad en verde, área superficial específica y diámetro promedio de aglomerado. Con las condiciones sugeridas de estos modelos, se obtuvieron polvos aglomerados esféricos precursores de los compósitos de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , con distribución homogénea, desde tamaños submicrónicos hasta 7 u 8  $\mu\text{m}$ .
- 4.- Los polvos precursores de los compósitos  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraron la efectividad de la pseudoboehmita como ligante inorgánico para la elaboración de compósitos cerámicos con alúmina, ya que presentaron buena resistencia en verde sin la necesidad de algún aditivo como ligante

**Sinterización y caracterización microestructural de los compósitos.**

- 5.- La circonia retarda la transformación  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y el inicio de la sinterización de la alúmina, esto debido a que la circonia actúa como una barrera entre las partículas de alúmina impidiendo cierta movilidad en el proceso de transformación, mientras que en el compósito con 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la pseudoboehmita ayuda a incrementar velocidad de sinterización de la circonia debido a que se tuvo un mejor empaquetamiento durante el proceso de formado.
- 6.- De las curvas de sinterización, en los compósitos con matriz de alúmina, la temperatura del cierre de la porosidad abierta se incrementa con la adición de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  que actúa como una barrera en el proceso de difusión. La densidad aparente y la densidad verdadera se igualan cuando la porosidad remanente es del tipo de poro cerrado, sin embargo, esta porosidad continúa cerrándose hasta llegar a un cierto límite donde prácticamente es imposible eliminarse durante la sinterización, debido a que el número de coordinación es alto.
- 7.- La  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  inhibe el crecimiento de grano de la alúmina, debido a que actúa como una barrera de crecimiento, por lo que se obtiene una estructura de grano submicrónico, y al incrementar la cantidad de pseudoboehmita (30-50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en la circonia se favorece la formación de agregados de partículas distribuidas de ambas fases, debido a que las partículas de alúmina se encuentran más cercas unas de otras. Los compósitos sinterizados con matriz de circonia presentan estructura con tamaño de grano submicrónico, buena distribución de fases y poca porosidad ya que la distribución general de los componentes fue adecuada por su parte la alúmina también actúa como barrera de crecimiento de grano de la circonia.
- 8.- En los compósitos con matriz de alúmina (50-100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), también existe buena distribución de fases y poca porosidad, pero mayor diámetro de poro debido a que al aumentar el tamaño de aglomerado es posible que durante el formado se obtengan poros de mayor tamaño. El tamaño de grano de la circonia fue submicrónico y el de la alúmina varió desde el submicrónico hasta varias micras en los compósitos con mayor cantidad de alúmina. Al aumentar la cantidad de circonia en estos compósitos, el tamaño de grano de la alúmina disminuye debido a que la circonia actúa como barrera de crecimiento de grano durante la etapa de sinterización, esto si se compara la morfología de la muestra de alúmina pura con cualquiera de las que contienen circonia.

9. Los polvos calcinados a 1200°C todavía presentan la fase monoclinica de la circonia que aún no se ha transformado de acuerdo al diagrama de equilibrio, y la fase de la alúmina alfa. En las muestras sinterizadas, se encontró que la circonia tetragonal se transforma en la fase monoclinica durante la preparación de las muestras debido a que los esfuerzos inducidos durante la preparación de la muestra son suficientes para que se lleve a cabo la transformación

### **Propiedades mecánicas.**

10. En el rango de carga de 0.5-1 Kgf se tienen los valores de microdureza Vickers más confiables
11. La dureza verdadera de cada compuesto se incrementa en forma proporcional con el aumento del contenido de alúmina, desde 11.98 GPa para la circonia pura hasta 18.66 GPa para la alúmina pura debido a que la alúmina tiene una mayor resistencia a la penetración respecto a la circonia.
12. El módulo de Young, resultó sensible a las características microestructurales tanto de composición como de agrietamiento. Las muestras circonia-itra y 10% en peso de alúmina presentan los mejores valores respecto a lo esperado de acuerdo a la regla de las mezclas y a los resultados reportados en la bibliografía. De acuerdo con el valor del módulo de Young, la muestra 85% en peso de Alúmina presenta menor grado de macroagrietamiento respecto a las muestras 70, 95 y 100% en peso de alúmina.
13. El compuesto que presentó el mejor valor de tenacidad a la fractura ( $7 \text{ MPam}^{1/2}$ ) fue el SDI10, debido a que fue el que presentó el mejor comportamiento durante la sinterización y no se obtuvieron macrogrietas. También se encontró que el contenido de 30% en peso de alúmina todavía refuerza a la circonia-itra comparando con el resultado de la circonia-itra pura. Por su parte, la alúmina se ve reforzada sólo con un 15% en peso de circonia debido a que este compuesto presenta un mayor modulo de Young.

**Propiedades térmicas.**

14. La conductividad y la efusividad térmicas dependieron fuertemente de la microestructura de los compósitos. Al aumentar el contenido de alúmina en más de 30% en peso, estas propiedades disminuyen drásticamente debido principalmente al micro y macroagrietamiento producido durante el proceso de deshidroxilación térmica de la pseudoboehmita.
15. El calor específico fue menos sensible a los defectos estructurales, principalmente de agrietamiento, sin embargo, los compósitos 70 y 95% en peso de alúmina presentaron una desviación de la tendencia atribuida principalmente al macroagrietamiento, ya que este actúa como una barrera en la difusión de calor.
16. Se demostró la interrelación que existe entre las propiedades mecánicas y térmicas, concluyendo que todos los compósitos presentaron excelentes propiedades microestructuras (tamaño y distribución de partículas) con respecto a los resultados preliminares y a otros reportados en la bibliografía, lo que propicia también excelentes propiedades de microdureza. En cuanto a la tenacidad de la fractura los resultados fueron moderados para la mayoría de los compósitos debido al macroagrietamiento, siendo mejores los de las muestras circonia-itria y 10% en peso de alúmina. A pesar de que se obtuvieron buenas densidades de sinterización y microestructura sólo la muestra circonia-itria y el compósito 10% en peso de alúmina tuvieron mejores propiedades térmicas y módulo de Young debido principalmente al macroagrietamiento que es una discontinuidad del material y afecta directamente a las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales. El compósito SDI85, también presenta un incremento notable en estas propiedades respecto a los compósitos de matriz alúmina.

**PARTE II.****Formación de semillas y monolitos de  $\alpha$ -alúmina.**

17. Se desarrolló un método nuevo y eficiente de producción cíclica de semillas y monolitos de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a partir de la pseudoboehmita en calidad de precursor inorgánico con relación a otros métodos que parten de sustancias organo-metálicas más costosas.

18. Aunque la pseudoboehmita usada para producir semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue derivada de sulfato de aluminio comercial y que consiste de agregados esféricos masivos de partículas fibrosas coloidales primarias de 1-4 micras, el procedimiento aquí descrito señala la eficiencia de producción de semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la reducción en las temperaturas de transformación  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sinterización, y una microestructura de grano fino de los monolitos de alúmina.
19. La adición de partículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como siembra a los soles de pseudoboehmita previenen el desarrollo de la estructura vermicular porosa a  $1300^\circ\text{C}$ , obteniéndose una microestructura de grano fino de los monolitos durante la transformación térmica.

#### CONCLUSIONES GENERALES.

- 1 La optimización y mejoramiento de las variables de procesamiento involucradas en este trabajo permitieron obtener materiales compuestos de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  con buena distribución de fases y control microestructural que proporcionaron excelentes propiedades físicas como densidad, propiedades mecánicas y térmicas en algunos de los compósitos. El problema principal que se presentó fue un macroagrietamiento en compósitos con mayor cantidad de alúmina como pseudoboehmita debido a la salida del agua quimisorbida en las primeras etapas de calcinación.
- 2 La pseudoboehmita resultó ser una materia prima excelente para la producción de compósitos de circonia-alúmina teniendo un buen control de las variables en cada una de las etapas de procesamiento, así como para la producción de semillas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y monolitos de alúmina con buenas características microestructurales, esto comparando los resultados obtenidos en este trabajo con otros reportados en la bibliografía donde las materias primas son generalmente de grado comercial.

## RECOMENDACIONES.

En esta sección se darán algunas recomendaciones que se sugieren para la continuidad de esta investigación, tomando en consideración la experiencia que se tuvo durante el desarrollo de este trabajo, así como los resultados obtenidos de la caracterización.

1.- De acuerdo con los resultados obtenidos en la parte II, se sugiere sembrar la pseudoboehmita con semillas producidas a partir de la misma materia prima, pseudoboehmita. Con esto se lograría disminuir el costo de producción y evitar la introducción de una alúmina de diferente procedencia.

2.- En cuanto al macroagrietamiento observado, este puede evitarse mediante tratamiento térmico de los polvos precursores y variando las condiciones de prensado o técnica de formado, de acuerdo con las siguientes sugerencias:

- a) Los polvos producidos en el spray-dryer pueden secarse en horno de microondas, pudiéndose así eliminar gran parte del agua quimisorbida en el pseudogel de pseudoboehmita, pero se tendría un endurecimiento en los aglomerados, por lo que sería necesario utilizar algún lubricante si los polvos se formarían por prensado o un dispersante si los polvos fueran formados por colada de barbotinas.
- b) Los polvos producidos en el spray-dryer pueden ser calcinados a diferentes temperaturas para obtener diferentes fases precursoras, pero con este tratamiento los aglomerados se endurecerían y se procedería igual que en el inciso a) o también se podrían prensar a baja presión con ayuda de un ligante y volver a calcinar a una temperatura donde el cuerpo tomara cierta resistencia para realizar infiltraciones de soles de pseudoboehmita, que llenarían los huecos dejados entre los aglomerados.
- c) Con los polvos aglomerados producidos en el spray-dryer, tratados térmicamente para obtener diferentes fases precursoras de la alúmina, podría hacerse un estudio reológico para formar suspensiones en condiciones óptimas para formar cuerpos por colada de barbotinas.

## CAPITULO VII

## REFERENCIAS

- 1.- Garvie Ronald C. and Nicholson Patrick S., "Phase analysis in zirconia systems", *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (6), pp. 303-305 (1972).
2. B. D. Fabes and D. R. Uhlman, "Sol-Gel Processing of Glasses and Ceramics" in *Better Ceramics Through Chemical Processing* (Ed. F. M. Doyle et al), The Minerals, Metals and Materials Soc., pp. 127-143, (1988).
3. R. Roy, Y. Suma and S. Komarneni, "Nucleation and Epitaxial Growth in Diphasic (Crystalline + Amorphous) Gels", in *Science of Ceramic Chemical Processing*, (Ed. L. L. Hench and D. R. Ulrich). John Wiley and Sons, New York, pp 247, (1986).
4. K. Wefers and C. Misra, "Oxides and Hydroxides of Aluminum", Alcoa Technical Paper No. 19, Rev., Alcoa Labs., Alcoa Center, PA, (1987).
5. M. Kumagai and G. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seeding", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, pp 500-505 (1985)
6. G. Messing, M. Kumagai, R. A. Shellman, and J. L. McArdle, "Seeded Transformations for Microstructural Control in Ceramics", in *Science of Ceramic Chemical Processing*. (Ed. L. Hench and D. Ulrich) John Wiley and Sons, New York, pp. 259, (1986)
7. S. Kwon and G. L. Messing, "Sintering of Mixtures of Seeded and Ultrafine  $\alpha$ -Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 pp. 82-88, (2000).
8. G. Urretavizcaya and J. M. Porto López, "Thermal Transformation of Sol Gel Alumina into  $\alpha$ -Phase, Effect of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seeding", *Mater. Res. Soc. Bull.*, 27, pp. 375-385, (1992).
- 9.- Zárate J., "Procesamiento y Caracterización de Compósitos ZrO<sub>2</sub>(3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(10-95)%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Tesis de Maestría, IIM, UMSNH, (1997).
- 10.- Lee William D. and Rainforth W. Mark "Ceramic microstructures. property control by processing" Chapman & Hall, pp. 3, (1994)
- 11 - Alexander Chediak J., "Ceramic Engineers in the 21<sup>st</sup> Century", *The American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 75, No. 1, (1996).
- 12.- David W. Richerson, "Introduction to Ceramic Engineering," (1992).
- 13.- Jeffrey Brinker and Scherer George W. Scherer, "Sol - Gel Science", Academic Press, Inc., (1990),
- 14.- J. M. Ting and R. Y. Lin, "Effect of particle-size distribution on sintering: Part I modelling," *Journal of Materials Science* 29, pp.1867-1872, (1994)
- 15.- J. M. Ting and R. Y. Lin, "Effect of particle-size distribution on sintering: Part II Sintering of alumina," *Journal of Materials Science* 30, pp. 2382-2389, (1995).
16. Eduardo A. Mari, "Los Materiales Cerámicos", Librería y Editorial Alsina, Buenos Aires, pp. 239, (1998).
17. G. León y L. Villaseñor, "Medición de propiedades térmicas de sólidos mediante los efectos fotoacústico y fototérmico", *Revista Mexicana de Física*, 44 (5), pp. 506-512, (1998).
18. Greil P., "Opportunities and limits in engineering ceramics", *Powder Metallurgy Int.* 21 2, pp. 40-46, (1989).
19. K.K. Ray and A.K. Dutta, "Comparative study on indentation fracture toughness evaluations of soda-lime-silica glass", *British Ceramic Transactions* Vol. 98 No. 4, (1999).

20. James Lankford, "Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method", *Journal of Material Science Letters* 1, pp. 493-495, (1982).
21. A G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation", *Journal of The American Ceramic Society*, Vol 59, No 7-8, (1976)
22. John B. Wachtman, "Mechanical Properties of Ceramics", Wiley Interscience, (1996).
23. Lange F. F., "The interaction of Crack Front with Second-Phase Dispersion," *Philos. Mag.*, 22, pp. 983-992, (1970).
24. Marshall, D. B., Evans, A G., and Drory, M. D., "Transformation Toughening in Ceramics," pp. 289-307 in Bradt, R. C., Evans, A. G., Hasselman, D. P. H., and Lange, F. F., editors, *Fracture Mechanicals of Ceramics*, Volume 6, Measurements, Transformations, and High-Temperature fracture, Plenum Press, New York, (1983).
25. Steinbrech, R. W., "Toughening Mechanisms for Ceramic Materials," *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 10, pp 131-142, (1992).
26. Evans, A. G., and Faber, K. T., "Crack Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 64, 461-87, 1984 in John B. Wachtman, "Mechanical Properties of Ceramics", Wiley Interscience, (1996).
27. Richard H. J. Hannink, Patrick M. Kelly and Barry C. Muddle, "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [3], pp. 461-87, (2000).
28. Evans, A. G., and Cannon, R.M., "Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformation," *Acta Metall.*, Vol. 34, pp. 761-800, (1986).
29. Kaufman L. and Cohen M., "Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformation", In *progress in Metals Physics*, Vol. 7, Edited by B. Chalmers and R. King, Pergamon, N. Y., pp. 165-246.
30. Lange, F. F., "Transformation toughening", *J. Mater. Sci.*, 17, 255, (1982).
31. Green D. J., Hannink R. H. J. and Swain M. V. "Transformation toughening of ceramics" CRS Press Boca Raton, FL, (1989)
32. Scott H. G., "Phase Relationships in the Zirconia-Ytria System", *J. Mater. Sci.*, 10, 1527, (1975).
33. J. Tartaj, C. Moure, J. F. Fernández, P. Durán, "Seeding effects on crystallization of air-calcined Y-TZP amorphous precursors", *Journal of Materials Science Letters* 16, pp. 1512-1515, (1997).
34. Claussen, N., "Microstructural design of zirconia-toughened ceramics (ZTC)", *Science and Technology of Zirconia II*, 325, editado por Nils Claussen y Manfred Rühle, (1984).
35. Kobayashi K., Kuwajima H. and Misaki T., "Phase change and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte after aging", *Solid State Ionics*, 3/4, 489, (1981).
36. Shigeto Y., Fuseki T. and Igarashi N., "Transformation Toughened Zirconia (Y-PSZ) Ceramics 'TASZIC'", Tech Paper No. 83052, Toshiba Ceramics Company, Yokohama, Japan, (1983)
37. Tertian, R. and Papée, D., *J. Phys. Chem.*, 55, pp. 341-353, (1958).
38. Linsen B.G., "Estructura y propiedades de los absorbentes y catalizadores", (traducción rusa), Edit. Mir, pp. 190, (1973)
39. Vlasov E.A. et al., *Zhurn. Priki Khim.* No 3, pp. 502-506, (1978).
40. Kvashonskii V.I. et al., "Regularidades de la sinterización y control de la estructura porosa de los óxidos de aluminio", *Kin. Kat.* Vol. 26, No 1, pp. 1214, (1985).
41. McLeod C.T., "Aluminas for tomorrow's ceramics". *Ceramic Proceedings*, Sep.-Oct., pp. 1233-1241, (1985).
42. Rouquerol J. Et al., "Thermal decomposition of gibbsite under low pressures. Y. Formation of the boehmite phase", *J. of Catalysis*, Vol. 36, pp. 99-110, (1975).

43. Krivoruchko O.P. et al., "Laws of formation of coprecipitated Al(III)-Cu(II) hydroxides". *Kinetika Kataliz*; 24(4), p. 978-983, (1983)
44. Kefeli L.M. et al., Compendio "Metodos de investigación de catalizadores y reacciones catalíticas" Novosibirsk T.I., p. 240, (1985)
45. Ewing, F. J., *J. Chem. Phys.*, 3, 203-207, (1935).
46. Reichert, P. P. and Yost, W. J., *J. Chem. Phys.*, 14, pp. 568-588, (1946).
47. Milligan, W. O. and McAtee J. L., *J. Phys. Chem.* 60, pp. 237-277, (1956)
48. Wefers Karl, "Oxides and hydroxides of aluminium", Alcoa Technical paper No 19, Alcoa Laboratories, (1987).
49. Wilson, S. J., *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 28, pp. 281-294, (1979).
50. Lippens, B. C. and Steggerda, J. J., "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Edited by B. G. Listen, Academic Press, London, pp. 171-209, (1970).
51. Saalfeld, H., *Neues., Jahrb. Mineral. Abh.* 95, pp. 1-87, (1960).
52. Cox, D. E., Moodenbaugh, A. R., Sleight, A. W., and Chen, H. Y., Brookhaven National Lab. Tech. Rep No 26 502, (1979).
53. Messing G. L., Kumagai M. Shelleman R. A. and McArdle J. L., "Seeded transformations for microstructural control in ceramics". *Science of Ceramic Chemical Processing* L. L. Lench / D R. Ulrich. John Wiley and sons. p. 259, (1986).
54. J. Tartaj, "Proceso de Nucleación heterogénea de la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre partículas cristalográficamente adecuadas ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)" *Bol. Soc. Esp. Cerám.* 35 [6], pp. 429-432, (1996)
55. Kumagai M. and Messing G. L. J., "Enhanced densification of boehmite sol-gels by  $\alpha$ -alumina seeding", *Am. Ceram. Soc.* 67, C230, (1984).
56. Gary L. Messing and Masato Kumagai, "Low-Temperature Sintering of  $\alpha$ -Alumina-Seeded Boehmite Gels", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 73, No. 10, (1994).
57. Pramod K. Sharma, M. H. Jilavi, D. Burgard, R. Nass, and H. Schmidt, "Hydrothermal Synthesis of Nanosize  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Seeded Aluminum Hydroxide", *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [10], pp. 2732-34, (1998)
58. S. D. de la torre, A. Kakitsuji, H. Miyamoto, K. Miyamoto, H. Balmori-R, J. Zárate-M and M.E. Contreras, "Seeding with  $\alpha$ -Alumina for Transformation and Densification of Boehmite-Derived g and d-Alumina by Spark Plasma Sintering", *Ceramic Transactions*, Vol. 94 (1999).
59. Rajendran S. and Woolfrey J. L., *Key Eng Mater* 48-50, pp. 462, (1990).
60. Rajendran S., "Production of ultrafine alpha alumina powders and fabrication of fine grained strong ceramics". *J. Mater. Sci.* 29, pp. 5664-5672, (1994).
61. Nelson S. Bell, Seung-Beom Cho, and James H. Adair, "Size Control of  $\alpha$ -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution by  $\alpha$ -Alumina and  $\alpha$ -Hematite Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [6], pp. 1411-20 (1998)
62. Levin, E. M., Robbins, C. R., and McMurdie, H. F., *Phase Diagrams for Ceramics*, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1969)
63. Bannister, M. J., "Development of the SiO<sub>2</sub> oxygen: sub. solidus phase equilibria in the system ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Aust. Ceram. Soc.*, 18, 6, (1982).
64. Yu-Seon Shin, Young-Woo Rhee and Suk-Joong L. Kang, "Experimental evaluation of toughening mechanisms in alumina-zirconia composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [5], pp. 1229-32, (1999).
65. Hyun M. Jang, Jong H. Moon, And Cheol W. Jang, "Homogeneous fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiC Whisker Composite by Surface-Induced Coating", *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (12), pp. 3369-76 (1992)

66. Mehdi Allahverdi and Robin A.L. Drew, John O. Strom-Olsen, "Wetting and Melt Extraction Characteristics of  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  Based Materials", *J Am Ceram Soc.* 80 (11), pp 2910-16, (1997).
67. Wenbang Zhang & F. P. Glasser, "The Structure and Decomposition of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  Gels", *Journal of the European Ceram. Soc.* 11, pp. 149-155, (1993).
68. Garvie, R. G., Hannink, R. H & Pascoe, R. T., *Ceramic steel Nature*, 258, pp. 703-4, (1975)
69. Porter, D. L. & Heuer, A. H., Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60(3-4), pp. 183-4, (1977)
70. Heuer, A. H. & Hobbs, L. W., *Advances in Ceramics*, vol. 3 American Ceramic Society, Columbus, OH, pp 116-36, (1981).
71. Claussen, N., "Fracture toughness of  $Al_2O_3$  with an unstabilized  $ZrO_2$  dispersed phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 49, (1976).
72. Claussen, N., Steeb, J., and Pabst, R. F., "Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56, 559, (1977).
73. Claussen, N., "Stress-Induced transformation of tetragonal  $ZrO_2$  particles in ceramic matrices," *J. Am. Ceram. Soc.* 61, 85, (1978)
74. Balmer M. L. et al. "Metastable phase selection and partitioning for  $Zr_{1-x}Al_xO_{2-x/2}$  materials synthesised with liquid precursors" *J. Am. Ceram. Soc.* 77(8), pp. 2069 – 75, (1994).
75. Balmer M. L. et al. "Development of nano-composite microstructure in  $ZrO_2 \cdot Al_2O_3$  via the solution precursor method" *J Am. Ceram. Soc.* 78(6), pp. 1489-94, (1995).
76. Balmori R. H. y Rigaud M., "Resistencia a la fractura de compuestos  $Al_2O_3 - ZrO_2$ ". *Metalurgia y Materiales. Rev de la Asoc. Mex. de Metalurg y Mater.* A. C. No. 1, pp.13-16, and References therein, (1993).
77. Balmori R. H., "Materiales compuestos  $Al_2O_3 - ZrO_2$ ". *Acta Mexicana de Ciencia y Tecnología Vol. X, Nos. 38-40*, pp. 43-50, (1992).
78. Navarro L. M., Recio P., "Sinterización, desarrollo microestructural y propiedades de 8 mol %  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  Efecto de la adición de alúmina", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 32, 2, pp.125-131, (1993)
79. Balasubramanian M., Malhotra S K., and Gokularathnam C V., "Influence of calcination temperature on the properties of spray dried alumina-zirconia composite powders" *J. Mater. Sci.* 30, pp 3515–3520, (1995).
80. Bach J P. And Thevenot F, "Microstructure of zirconia toughened alumina obtained through different precursor routes", *J. Mater. Sci.* 24, pp 2711, (1989).
81. Murase Y., Kato E. and Daimon K. "Stability of  $ZrO_2$  phases in ultra fine  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  mixtures", *J Am Ceram Soc.* 69, 83 (1986).
82. Smith A. and Baumard J. F. "Sinterability of tetragonal  $ZrO_2$  powders" *Am. Ceram. Soc. Bull* 66(7), pp 1144-48, (1987).
83. Becher P. F., *Acta Metall.* 34, 18885 (1986).
84. Matsumoto Y., Hirota K. and Yamaguchi O. "Mechanical properties of hot isostatically pressed zirconia-toughened alumina ceramics prepared from coprecipitated powders". *J Am. Ceram. Soc.* 76 (10), pp. 2677- 80, (1993)
85. He Y. J., Winnubst J. A., Verweij H. And Burggraaf A. F.J. "Sinter forging of zirconia toughened alumina". *J. Mater. Sci.* 29, pp. 6505-12, (1994).
86. French J. D., Chan H. M., Harmer M. P. And Miller G. A. "Mechanical properties of interpenetrating microstructures: The  $Al_2O_3 - \gamma$ - $ZrO_2$  system". *J Am. Ceram. Soc.* 75(2), pp. 418-23, (1992).

87. Becher, P. F., "Slow crack growth behavior in transformation toughened  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  ( $Y_2O_3$ ) ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, pp. 485, (1983).
88. Tsukuma, K., Ueda, K., Matsushita, K., and Shimada, M., "High temperature strength and fracture toughness of  $Y_2O_3$ -partially stabilized  $ZrO_2/Al_2O_3$  composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C-56, (1985).
89. P. Den Exter, A. J. A. Winnubst A. J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Y-TZP/20 wt% Alumina", *Journal of the European Ceram. Soc.* 11 (497-507)(1993).
90. Wistrom K. W. and Clark D. E. "Processing of SOL-GEL derived doped powders and substrates". *Science of Ceramic Chemical Processing*. L. L. Lench / D R. Ulrich. John Wiley and Sons. pp. 259, (1986)
91. Korszowicz K. J. et al, "Apparent surface tension of dense aqueous suspensions of colloidal mixtures of  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$ ". *Ceramic Powder Science IV*, Vol 22. Edited by Shin-Ichi Hirano et al. The Am. Ceram. Soc. Inc., pp. 235- 240, (1991)
92. Xin Guo, Chao-Qun Tang & Run-Zhang Yuan, "Grain Boundary Ionic Conduction in Zirconia-bases Solid Electrolyte with Alumina Addition," *Journal of de European Ceramic Soc.* 15, pp. 25-32 (1995).
93. Yu-Seon Shin, Young-Woo Rhee and Suk-Joong L. Kang, "Experimental Evaluation of Toughening Mechanisms in Alumina-Zirconia Composites," *J. Am. Ceram.* 82 (5), pp 1229-32 (1999).
94. P. Chantical, G. R. Antis, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A critical Evaluation of Indentation Techniques for measuring fracture Toughness: II, Strength method," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9], pp. 539-43 (1981)
95. Wenbang Zhang & F. P. Glasser, "The Preparation of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  Sol-Gels from Inorganic Precursors", *Journal of the European Ceram. Soc.* 11, pp 149-155, (1993).
96. Wenbang Zhang & F. P. Glasser, "The structure and decomposition of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  Gels", *Journal of the European Ceram. Soc.* 11, pp. 143-147, (1993).
97. V. Srdic & L. Radonjic', "Interations in the Sol-Gel Processing of Alumina-Zirconia Composites", *Journal of the European Ceram. Soc.* 14, pp 237-244, (1994)
98. Y. J. HE, J. A. Winnubst H. Verweij, A. J. Burggraaf, "Sinter Forging of Zirconia Toughened Alumina", *Journal of Materials Science* (29), pp. 6505-6512, (1994).
99. Kyung-Sik Oh and Doh-Yeon Kim, et al, "Generation of Cracklike Voids during Sintering of  $Al_2O_3$ -10 $ZrO_2$  Ceramics and their Prevention by Presintering whit low Pressure (2 Mpa)", *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (6), pp. 1723-25, (1996).
100. Mari-Lou Balmer, Fred F. Lange, Vikram Jarayan and Carlos G. Levi, "Development of Nano Composite Microstructures in  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  via the Solution Precursor Method", *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (6), pp 1489-94, (1995)
101. Peter Z. Cai, David J. Green, and Gary L. Messing, "Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects," *J. Am. Ceram. Soc.* 80(8), pp 1929-39, (1997).
102. Peter Z. Cai, David J. Green, and Gary L. Messing, "Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, II: Viscoelastic Stress Computation," *J. Am. Ceram. Soc.* 80(8), pp. 1940-48, (1997).
103. Jaedeok Yoo, Kyung-mox Cho, Won Sang Bae, Michael Cima, and Subra Seresh, "Transformation-Toughened Ceramic Multilayers with Compositional Gradientes," *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1), pp. 21-32, (1998).
104. T. Chartier & T. Rouxel, "Tape-Cast Alumina-Zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties," *Journal of the European Ceramic Society* 17, pp. 299-308, (1997).

105. Henryk Tomaszewski & Krzysztof Godwod, "Influence of Oxygen Partial Pressure on the Metastability of undoped Zirconia in Alumina Matrix", *Journal of the European Ceram. Soc.* 15, pp. 17-23, (1995).
106. Peter den Exter, Louis Winnubst, Theo H. P. Leuwerink, et al, "Effect on the Sintering of gel-Derive Zirconia-Toughened Alumina", *J. Am Ceram. Soc.* 77 (9), pp. 2376-80, (1994)
107. A. J. Sánchez-Herencia, K. Morinaga & J. S. Moya, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP Continuous Functionally Grade Ceramics by Filtration-Sedimentation," *Journal of the European Ceram Soc* 17, pp. 1551-1554, (1997).
108. Huibo Shan & Zongtao Zhang, "Preparation of Nanometric-Size ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders by Heterogeneous Azeotropic Distillation," *Journal of the European Ceram Soc* 17, pp. 713-717, (1997).
109. Sergij M. Lakiza and Lidia M. Lopato, "Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina-Zirconia-Yttria", *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (4), pp. 893-902, (1997).
110. I. Garcia, J. I. Peña, R. I. Merino, et al, "Crecimiento de Fibras ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Eutécticas mediante la técnica de fusión zonal inducida por láser", *Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 37, pp. 256-259, (1998)
111. John Freim and Joanna McKittrick, "Modeling and Fabrication of Fine-Grain Alumina-Zirconia Composites Produced from Nanocrystalline Precursors," *J. Am Ceram. Soc.* 81 (7), pp. 1773-80, (1998).
112. J. Mullot, J. P. Lecompte, L. Montanaro & A. Negro, "Influence of Powder Drying Route on the Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites", *Journal of the European Ceramic Soc.* 11, pp. 309-313, (1993).
113. Yosuke Matsumoto, Ken Hirota, and Osamu Yamaguchi, et al, "Mechanical Properties of Hot Isostatically Pressed Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Prepared from Coprecipitated Powders", *J. Am. Ceram.* 76 (10), pp. 2677-80, (1993).
114. S. Rajendran, M. V. Swain, H. J. Rossell, "Mechanical properties and microstructures of coprecipitation derived tetragonal Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites," *Journal of Materials Science* 23, pp. 1805-18012, (1988).
115. J. Chevalier, C. Olagnon, G. Fantozzi & H. Gros, "Creep Behavior of Alumina, Zirconia and Zirconia-Toughened Alumina," *Journal of the European Ceramic Soc.* 17, pp. 859-864, (1997).
116. Parag Bhargava and Burton R. Patterson, "Quantitative Characterization of Indentation Crack Path in a Cubic Zirconia-10 vol% Alumina Composite," *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (7), pp. 1863-67, (1997).
117. Hou Yao-Yong, Gao Ji-Qiang, Zhang Hong-Tu, "Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on retaining tetragonal particles in Y-PSZ ceramic matrix," *Journal of Materials Science* 6, pp. 246-248, (1987).
118. Masahiro Nawa, Noriko Bamba, Tohru Sekino and Kichi Niihara, "The effect of TiO<sub>2</sub> Addition on Strengthening and Toughening in Intragranular Type of 12Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites," *Journal of the European Ceramic Soc.* 18, pp. 209-219, (1998).
119. J. L. Shi, L. Li and J. K. Guo, "Boundary Stress and its Effect on Toughness in Thin Boundary Layered and Particulate Composites: Model Analysis and Experimental Test on Y-TZP-based Ceramics Composites," *Journal of the European Ceramic Soc.* 18, pp. 2035-2043, (1998)
120. C. Galassi, V. & S. Guicciardi, "Correlación between Casting Parameters and Mechanical Properties of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composite", *Journal of the European Society* (12), pp. 441-448, (1993).
121. Manuel Jiménez-Melendo, Carolina Clauss, and Arturo Domínguez-Rodríguez, "Microstructure and High-Temperature Mechanical Behavior of Alumina/Alumina-Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Multilayer Composites," *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (8), pp. 2126-30, (1997).

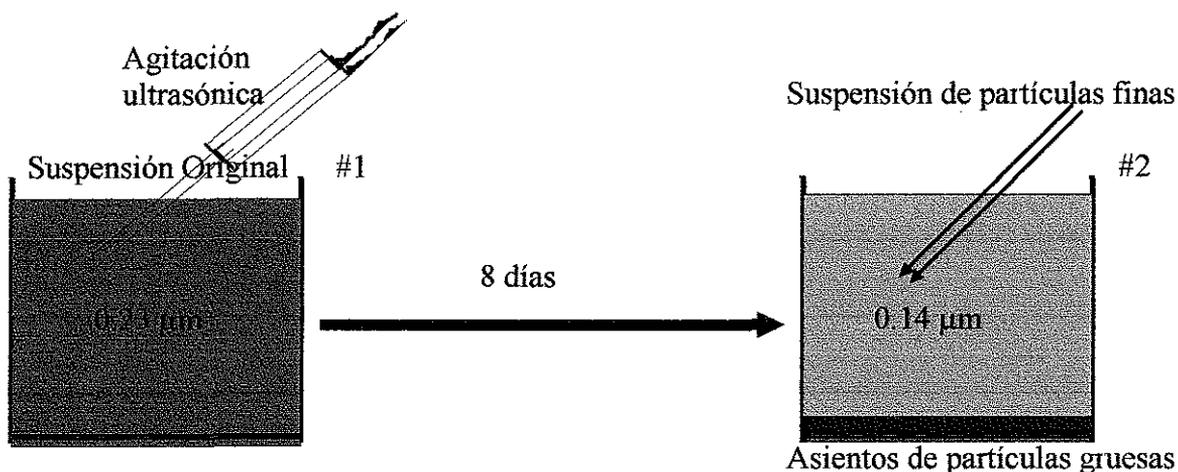
122. Mathias C. Knechtel, Daniel E. García, Jürgen Rödel and Nils Claussen, "Subcritical Crack Growth in Y-TZP and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Toughened Y-TZP", *J. Am. Ceram. Soc.* 76(10), pp 2681-84, (1993).
123. Kasuki Okada and Taketo Sakuma, "Tensile Ductility in Zirconia-Dispersed Alumina at High Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (2), pp. 499-502, (1996).
124. S. Jill Glass and David J. Green, "Mechanical Properties of Alumina-T-TZP Composites", *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (9), pp. 2227-36, (1996).
125. Jonathan D. French, Helen M. Chan, Martin p. Harmer, and Gary A. Miller, "Mechanical Properties of Interpenetrating Microstructures: The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/c-ZrO<sub>2</sub> System", *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (2), pp. 418-23, (1992).
126. Herberto Balmori Ramírez, Michel Rigaud, "Materiales Compuestos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>", *Acta Mexicana de Ciencia y Tecnología*, Vol. X, Núms. 38-40, pp. 43-50, (1992).
127. López W. X., "Three methods to produce alumina from alunite". *Light Metals*. Vol 2, pp. 49-58, (1977).
128. Juárez M H. y Col "Obtención de pseudoboehmita a partir de sulfato de aluminio comercial" Congreso Interamericano de Química Inorgánica de América del Norte. Guanajuato Gto. 1993.
129. Douglas C. Montgomery, "Diseño y análisis de experimentos", Grupo Editorial Iberoamérica, México, D F., (1991).
130. George E.P. Box, William G. Hunter and J. Stuart Hunter, "Statistics for Experimenters", Ed John Wiley & Sons, (1978).
131. Stephen R. Schmidt and Robert G. Launsby, "Understanding Industrial Designed Experiments", Air Academy Press, (1992).
132. Jürgen Blumm, "Recent Advances in Dilatometry", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 79[11] (2000).
133. W. Gorski, *Dilatometrie-Grundlagen und Meßverfahren*, PTB-Bericht W-65, Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven, (1996).
134. H. J. Edrees and A. Hendry, "Shrinkage and densification of particulate reinforced ceramic matrix composites", *British Ceramic Transactions*, Vol. 98 No 1, (1999).
135. J. Zárate, H. Juárez, M.E. Contreras, J. Tartaj and H. Balmori, "Influence of  $\alpha$ -Alumina Seeding on the Sinterability of Sol-Gel Derived Zirconia-Alumina Composites", *ATM*. Vol 3 [1], pp 25-32, (2001).
136. Lange, F. F., "Transformation toughening", *J. Mater. Sci.*, 17, pp. 255, (1982).
137. S. Ramesh, L. F. Siah, A. K. Nor Asma, "Sintering behavior of slip-cast Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-TZP composites", *Journal of Materials Science* 35, pp. 5509-5515, (2000).
- 137b. Karen J. Morrissey, Karel K. Czanderna, C. B. Carter and Robert P. Merrill, "Growth of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Within a Transition Alumina Matrix", *Communications of the American Ceramic Society*, C-88-90, May (1984).
138. Jianghong Gong, "On the energy balance model for conventional Vickers microhardness testing of brittle ceramics", *Journal of Materials Science Letters* 19, pp. 515-517, (2000).
139. Ma E., Michael Baucio, "ENGINEERED MATERIALS Reference Book", Second Edition, ASM International, pp 193-313, (1994)
140. G. León y L. Villaseñor, "Medición de propiedades térmicas de sólidos mediante los efectos fotoacústico y fototérmico", *Revista Mexicana de Física*, 44 (5), pp. 506-512, (1998)
141. Moisés Abraham Carreon Garcidueñas "Tesis de Licenciatura " Escuela de Ingeniería Química, UMSNH., (1997).
142. George E.P. Box, William G. Hunter and J. Stuart Hunter, "Statistics for Experimenters", Ed. John Wiley & Sons, (1978)

143. Stephen R. Schmidt and Robert G. Launsby, "Understanding Industrial Designed Experiments", Air Academy Press, (1992).
144. Chaterjee M., Ray J. and Ganguli D., "Spray-drying of hydrated zirconia slurries": A Laboratory Study. *Br Ceram. Trans. J* 91, pp 156-61, (1992).
145. Jianghong Gong, "On the energy balance model for conventional Vickers microhardness testing of brittle ceramics", *Journal of Materials Science Letters* 19, pp. 515-517, (2000).
146. A. Bejan, "Heat Transfer", John Wiley & Sons, New York, (1993).
147. María Eugenia Contreras, Juan Serrato, Juan Zárate, Cuahtemoc Pacheco and Luis Villaseñor, "Photoacoustic thermal Characterization of Lime-Partially Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [1], pp. 245-49 (1997).

## APÉNDICE A

PREPARACIÓN DE LA  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  COMERCIAL UTILIZADA COMO SIEMBRA.

La  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (TAIMICRON TM-10) utilizada como siembra originalmente tiene un tamaño de partícula promedio de  $0.23 \mu\text{m}$  y una área superficial específica de  $10 \text{ m}^2/\text{gr}$ . Los pasos que se siguieron para separar las partículas más finas fueron los siguientes:



- Se colocaron 20 gr de polvo original de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en 600 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , ajustando a un pH de 2.4 con  $\text{HNO}_3$ .
- La suspensión se agitó ultrasónicamente durante 15 min y se dejó reposar ocho días.
- Por medio de decantación se separaron las partículas finas con un tamaño promedio de  $0.14 \mu\text{m}$ , las cuales fueron utilizadas como semillas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## APÉNDICE B

### DISEÑO EXPERIMENTAL $2^{K-1}$ .

**DISEÑOS FACTORIALES.** Muchos experimentos se llevan a cabo para estudiar los efectos producidos por 2 ó más factores. Puede mostrarse que, en general, los diseños factoriales son los más eficientes para este tipo de experimentos. Por diseño factorial se entiende aquel en el que se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento.

Los diseños factoriales poseen una serie de ventajas: son más eficientes que los experimentos de un factor a la vez. Más aún, los diseños factoriales son necesarios cuando puede estar presente alguna interacción entre las variables de entrada, con el propósito de evitar hacer conclusiones engañosas. Finalmente, los diseños factoriales permiten estimar los efectos de un factor (variable de entrada) en diversos niveles de los otros factores, produciendo conclusiones que son válidas sobre toda la extensión de las condiciones experimentales.

**DISEÑO FACTORIAL  $2^K$**  Los diseños factoriales se utilizan ampliamente en los experimentos en los que intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de estos sobre una respuesta<sup>[129]</sup>. Existen varios casos especiales del diseño factorial general que resultan importantes porque se usan ampliamente en el trabajo de investigación y porque constituyen la base para otros diseños de gran valor práctico. El más importante de estos casos especialmente ocurre cuando se tienen “k” factores, cada uno con dos niveles de valores. Estos niveles pueden ser cuantitativos (como sería el caso de dos valores de temperatura, presión ó tiempo), también pueden ser cualitativos (nivel superior, nivel inferior). Una réplica completa de tal diseño requiere que se recopilen  $2^k$  observaciones y se conoce como diseño factorial  $2^k$ . El segundo caso especial es el de “k” factores con 3 niveles cada uno, conocido como diseño factorial  $3^k$ .

El diseño  $2^k$  es particularmente útil en las primeras fases del trabajo experimental, cuando es probable que haya muchos factores que influyan en la investigación, este diseño conlleva el menor número de corridas con las cuales pueden estudiarse “k” factores en un diseño factorial completo. Debido a que sólo hay 2 niveles para cada factor, debe suponerse que la respuesta es aproximadamente lineal en el intervalo de los niveles elegidos de los factores.

**DISEÑO FACTORIAL FRACCIONARIO DE DOS NIVELES.** A medida que el número de factores en un diseño factorial  $2^k$  aumenta, el número de ensayos necesarios para obtener una réplica completa sobrepasa rápidamente los recursos de la mayoría de los experimentadores. Una réplica completa de un diseño  $2^6$  requiere 64 ensayos. En este diseño, solo 6 de los 63 grados de libertad corresponden a los efectos principales y únicamente 15 corresponden a las interacciones de 2 factores. Los 42 restantes corresponden a las interacciones de orden superior y son despreciables, la información sobre los efectos principales y las interacciones de menor orden pueden obtenerse realizando sólo una fracción del experimento factorial completo. Estos diseños factoriales fraccionarios se encuentran entre los tipos más ampliamente usados para el diseño de productos y procesos y para la detección y solución de problemas.

Los factoriales fraccionarios tienen mucha importancia en los experimentos de escrutinio. Los experimentos de escrutinio suelen realizarse en las primeras fases de un proyecto, cuando es probable que muchos de los factores inicialmente considerados tengan poco ó ningún efecto sobre la respuesta. Los factores que se identifican como importantes se investigan entonces con mayor detalle en experimentos posteriores<sup>[141]</sup>.

En el presente caso, se eligieron tres variables de control del secado de los polvos precursores por pulverización (spray-drying): **A**, **B** y **C**, donde, **A** — Contenido de sólidos en la suspensión (% peso sólidos), **B** — Presión del aire de aspersion ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ) y **C** — Temperatura de salida ( $^{\circ}\text{C}$ ); por lo tanto,  $k = 3$  en la fórmula  $2^{k-1}$ . Para cada composición se realizó un diseño de experimentos con la estructura  $2^{k-1}$ , como se muestra en la Figura 1

Las variables independientes o de decisión fueron:

- A: Contenido de sólidos en la suspensión, % en peso.
- B: Presión del aire de aspersión, Kg/cm<sup>2</sup>
- C: Temperatura de salida en la cámara de secado, °C

Las variables dependientes o de salida fueron:

- y<sub>1</sub>: Densidad en verde, g/cm<sup>3</sup>
- y<sub>2</sub>: Área superficial específica, m<sup>2</sup>/g
- y<sub>3</sub>: Diámetro promedio de aglomerado, μm

Las variables de coordinación son aquellas que permanecen constantes durante todos los experimentos del diseño, el **contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)** en forma de pseudoboehmita como fase precursora fue elegido para cubrir todo el rango de composiciones, y el **pH** fue optimizado mediante mediciones de potencial zeta para cada una de las composiciones.

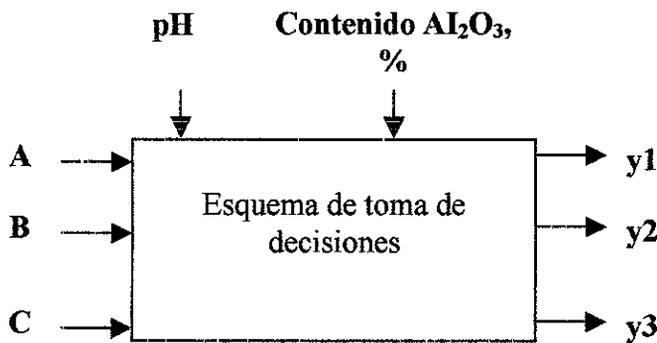


Figura 1 Diagrama del diseño experimental para la preparación de polvos precursores del compuesto.

Puesto que el diseño experimental se aplicó a cada una de las 8 composiciones utilizadas en este trabajo, se decidió utilizar el diseño factorial fraccionario  $2^{3-1}$  (fracción un medio del diseño experimental completo  $2^K$ ) para minimizar el número de ensayos experimentales. Para componer

la fracción de un medio se seleccionó la combinación de tratamientos de la fracción principal, que corresponde a la nomenclatura **a, b, c** y **abc**, ó **corridas 1, 2, 3 y 4** mostradas en la Tabla I y figura 2 para este caso. **ABC** es el generador de la fracción del diseño completo porque produce un signo positivo. La columna de identidad (**I**) siempre es positiva; **I = ABC** es la relación definitoria de este diseño, donde los signos (+) y (-) significan el nivel alto y bajo, respectivamente, de cada una de las variables y las interacciones.

Tabla I. Combinación de los niveles de las variables en el diseño  $2^{K-1}$ .

Corrida	I	A	B	C	ABC
1 = a	+	+	-	-	+
2 = b	+	-	+	-	+
3 = c	+	-	-	+	+
4 = abc	+	+	+	+	+

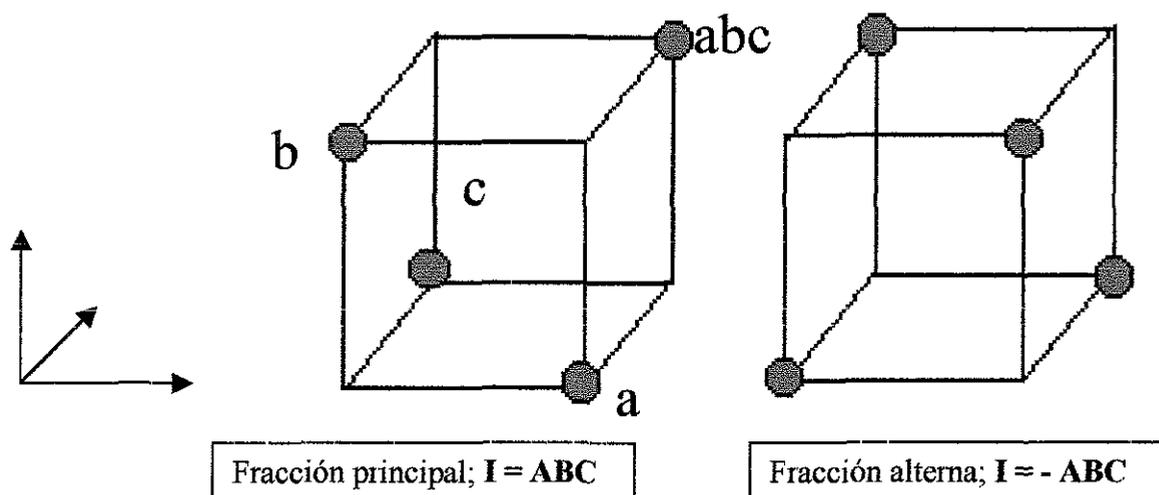


Figura 2. Fracción principal y alterna del diseño experimental  $2^3$ .

Las combinaciones del tratamiento del diseño  $2^{3-1}$  producen tres grados de libertad que pueden usarse para estimar los efectos principales. Las combinaciones lineales que se utilizaron para estimar los efectos principales de **A, B** y **C** sobre las variables de salida (tamaño de partícula, área específica y densidad en verde) fueron:

$$IA = \frac{1}{2} (a - b - c + abc) \dots \dots \dots \text{Ec. 1}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$IB = \frac{1}{2} (-a + b - c + abc) \dots \dots \dots \text{Ec. 2}$$

$$IC = \frac{1}{2} (-a - b + c + abc) \dots \dots \dots \text{Ec. 3}$$

y para las interacciones de dos factores:

$$IA = IBC, IB = IAC \text{ y } IC = IAB \text{ (Relaciones alias)}$$

En esta parte del diseño experimental fue importante observar basándose en el valor del efecto, que tan significativa era cada variable sobre la variable de salida. El diseño experimental se realizó tomando como variables de respuesta del proceso de secado: **a)** la densidad en verde de los polvos prensados uniaxialmente (como respuesta de la compactación), **b)** el área superficial específica BET y **c)** el tamaño promedio del aglomerado. Una vez conociendo los valores de los efectos sobre las variables de respuesta **A**, **B** y **C**, se pudo aplicar el siguiente modelo de regresión lineal para cada una de esas variables:

$$Y_c = \beta_0 + \beta_a \chi_a + \beta_b \chi_b + \beta_c \chi_c, \dots \dots \dots \text{Ec. 4}$$

donde, **Y<sub>c</sub>** — Valor calculado; **β<sub>0</sub>** — Promedio de los valores observados; **β<sub>a</sub>** — **IA/2**, **β<sub>b</sub>** — **IB/2** y **β<sub>c</sub>** — **IC/2**; **χ<sub>a</sub>**, **χ<sub>b</sub>**, **χ<sub>c</sub>** — son los valores de las variables **A**, **B** y **C**, entre los niveles bajo (-) y alto (+) para cada corrida experimental. Los valores de **χ<sub>a</sub>**, **χ<sub>b</sub>** y **χ<sub>c</sub>** pueden ser calculados mediante la fórmula:

$$X_j = \left[ \left( X_o - \left( \frac{\text{nivel superior} + \text{nivel inferior}}{2} \right) \right) / \left( \frac{\text{nivel superior} - \text{nivel inferior}}{2} \right) \right], \dots \dots \dots \text{Ec. 5}$$

donde: **j = a, b ó c**; **X<sub>o</sub>** — es el valor real de la variable **A**, **B** o **C** que se quiere calcular

La mejor combinación de los niveles de las variables independientes para cada una de las variables de respuesta se obtuvo cuando dichas variables se analizaron estadísticamente para encontrar la significancia de cada una, así como la morfología de los aglomerados, en esta última es importante tener una morfología homogénea de aglomerados esféricos y no en forma de dona.

El análisis estadístico se realizó calculando la “t” de Student para encontrar la significancia de cada variable de entrada, mediante la ecuación 6.<sup>[142, 143]</sup>

$$t_{\text{calc}} = l_j / S_{bj} \dots \dots \dots \text{Ec. 6}$$

donde:  $t_{\text{cal}}$  — ‘t’ de Student calculada,  
 $l_j$  — Valor del efecto de la variable j.

$$S_{bj} = \pm \sqrt{S(y)^2 / N} \dots \dots \dots \text{Ec 7}$$

$$S(y)^2 = \sum S_{i2} / N \dots \dots \dots \text{Ec 8}$$

$$S_{i2} = (\hat{y} - y_i)^2 \dots \dots \dots \text{Ec. 9}$$

$$\hat{y} = (\sum y_i) / N \dots \dots \dots \text{Ec. 10}$$

donde:

$S_{bj}$  — Error estandar

$S_{i2}$  — Varianza

$y_i$  — Valor de la variable de respuesta en el experimento i.

$\hat{y}$  — Valor medio de la variable de respuesta.

N — Número de experimentos.

Si,  $t_{\text{cal}} > t_{\text{tab}}$ . (t de Student tabulada), entonces la variable es significativa y puede figurar en el modelo de regresión. Para encontrar  $t_{\text{tab}}$  se debe elegir una significancia de la variable, por ejemplo, para un 95% y 3 grados de libertad,  $t_{\text{tab}} = 2,353$ . En este caso, el número de grados de libertad es igual al número de variables independientes.

**Condiciones elegidas para la realización de este diseño.** En la Tabla II, se muestran los valores alto (+) y bajo (-) de las variables del Spray-Dryer del diseño experimental  $2^{3-1}$ , para cada composición. El contenido de sólidos A, se definió por la consistencia de la suspensión; el valor crítico fue el (+); a mayores valores de A la boquilla del atomizador se obstruía. El intervalo de 15 – 20 % del contenido de sólidos en las suspensiones de ZTY, coincide con el óptimo (15%) reportado por Chatterjee et al <sup>[144]</sup>, para el caso de suspensiones de  $ZrO_2$ .

Tabla II - Valores de las variables independientes utilizadas en los diseños experimentales en las diferentes corridas.

Clave	Variables de coordinación		Contenido de sólidos, % A		Presión de aspersión, B Kg/cm <sup>2</sup>		Temperatura de salida, C °C	
	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pH	Nivel bajo -	Nivel alto +	Nivel bajo -	Nivel alto +	Nivel bajo -	Nivel alto +
ZTY	0	9.5	15	20	1.5	2.5	80	90
SDI10	10	9.5	12	17	1.5	2.5	80	90
SDI30	30	9.7	6.8	9.7	1.5	2.5	80	90
SDI50	50	9.5	4.6	6.6	1.5	2.5	80	90
SDI70	70	2.0	10	14	1.5	2.5	80	90
SDI85	85	1.8	9.5	13.5	1.5	2.5	80	90
SDI95	95	2	9	13	1.5	2.5	80	90
SDI100	100	2	8.75	12.5	1.5	2.5	80	90

Con los modelos sugeridos por el diseño experimental se prepararon los polvos precursores del compuesto de ZrO<sub>2</sub> (3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-(10-95) % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con las mejores características físicas deseadas, aquí consideradas.

## APÉNDICE C

### DUREZA VERDADERA

La medición convencional de la microdureza Vicker's consiste en aplicar al material de prueba una carga 'P' por medio de un indentador con geometría definida, después que el indentador se remueve, se mide la dimensión característica 'd' de la impresión resultante y se calcula la dureza 'H' de acuerdo con la medición tradicional:

$$H = 1.8544 P/d^2 \dots\dots\dots \text{Ec. 1}$$

Se sabe que para muchos materiales de ingeniería, la microdureza calculada por esta ecuación es dependiente de la carga. Esto es algunas veces referido como "Efecto del tamaño de la indentación"<sup>[145]</sup> Una de las posibles explicaciones está basada en el modelo del balance de energía. Este modelo asume que durante un proceso de indentación, el trabajo externo aplicado por el indentador se convierte en una componente de energía de tensión proporcional al volumen de la impresión resultante y una componente de energía de superficie proporcional al área de la impresión resultante. La ecuación resultante es la siguiente:

$$Pd = \alpha d^2 + \beta d^3, \dots\dots\dots \text{Ec. 2}$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes.

El segundo término del lado derecho de la ecuación corresponde a la dureza independiente de la carga o dureza verdadera, la cual representa la energía consumida por la deformación plástica del material por unidad de volumen. El primer término del lado derecho, se considera que representa la energía gastada en el material para crear nueva área superficial. Esta ecuación es válida cuando se manejan rangos de carga donde no ocurre microgrietamiento por la indentación. Dividiendo ambos lados por  $d^2$ , se tiene:

$$P/d = \alpha + \beta d \dots\dots\dots \text{Ec. 3}$$

Sí se grafica  $P/d$  contra  $d$ , se tendrá una línea recta con una pendiente igual a  $\beta$  y un intercepto en  $y$  igual a  $\alpha$ . Con el valor de  $\beta$  se puede obtener una nueva  $d$  ( $dv$ ) con la siguiente ecuación:

$$dv = \beta d^3 / P \dots\dots\dots \text{Ec. 4}$$

Con  $dv$  y la ecuación para el cálculo de dureza, se obtiene la dureza verdadera a una carga determinada donde no exista microagrietamiento.

$$H = 1.8544 P/dv^2 \dots\dots\dots \text{Ec. 5}$$

## APÉNDICE D

### TENACIDAD A LA FRACTURA [ $K_{IC}$ ]

En la sección II.4.1 se describió la tenacidad a la fractura, donde la relación  $c/a$  es la base para encontrar el  $K_{IC}$  de sólidos frágiles por el método de indentación, en un amplio rango de morfologías de fracturas por indentación. La fórmula utilizada en este trabajo fue la versión de Evans y Charles (1976)<sup>[21]</sup> modificada por J. Lankford (1982)<sup>[20]</sup>, que se presenta en la fórmula siguiente:

$$[K_{IC}\Phi/Ha^{1/2}].[H/E\Phi]^{0.4} = 0.142 (c/a)^{-1.56} \dots\dots\dots Ec. 1$$

Donde:  $K_{IC}$  = Factor de intensidad de esfuerzo crítico, (MPam<sup>1/2</sup>)

H = Dureza verdadera, (GPa)

E = Módulo de Young, (GPa)

$\Phi$  = Factor constante (~3)

Para obtener la relación  $c/a$ , se prepararon muestras de los compósitos en forma de barras de 15 mm X 7 mm X 5 mm y se embutieron en baquelita. Posteriormente, fueron pulidas hasta pasta de diamante de 1  $\mu$ m. La finalidad de embutir en baquelita fue para asegurar caras paralelas en el momento de la indentación y una mejor estabilidad de la muestra en el momento de aplicar la carga. La carga aplicada fue de 10 kg (98 N), el número de indentaciones fue un promedio de 5 para cada muestra.

## APÉNDICE E

### MEDICIÓN DE PROPIEDADES TÉRMICAS

La difusividad térmica ( $\alpha$ ) se mide mediante el efecto fotoacústico, mientras que el producto del calor específico por la densidad ( $\rho c$ ) se mide mediante la técnica fototérmica. Las ventajas de estas técnicas con respecto a otras más tradicionales son las siguientes: a) son no destructivas; b) requieren una muestra pequeña (lámina de 1 cm<sup>2</sup> de área y alrededor de 300  $\mu$ m de espesor); c) se adaptan en forma natural a la medición diferenciada en planos particulares de las muestras en el caso de materiales no isótropos, como por ejemplo las maderas; d) las mediciones son precisas; e) se hacen en forma automatizada por computadora en un intervalo de tiempo de alrededor de 5 minutos por muestra; y d) el equipo experimental requerido es relativamente económico y sencillo.<sup>[17]</sup>

El parámetro que mide la velocidad de difusión de calor en un material es la difusividad térmica ( $\alpha$ ). La difusividad térmica es uno de los parámetros físicos del material más sensibles a su estructura y composición<sup>[146]</sup>. La difusividad térmica está relacionada con la conductividad térmica,  $k$ , con el calor específico a presión constante,  $c$ , y con la densidad,  $\rho$ , a través de la ecuación

$$\alpha = k / \rho c \text{ .....Ec. 1}$$

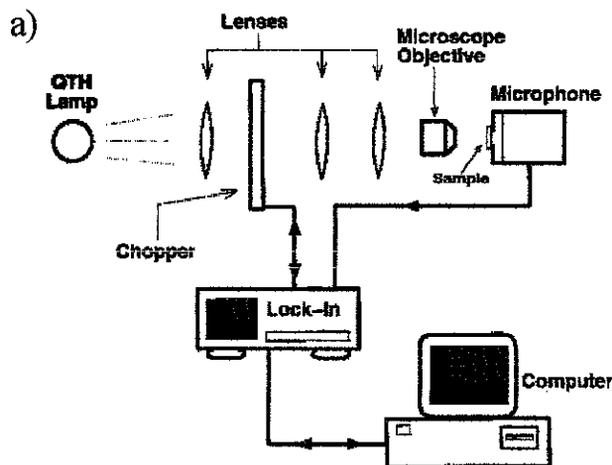
La efusividad térmica del material se define como

$$e = \sqrt{k \rho c} \text{ .....Ec. 2}$$

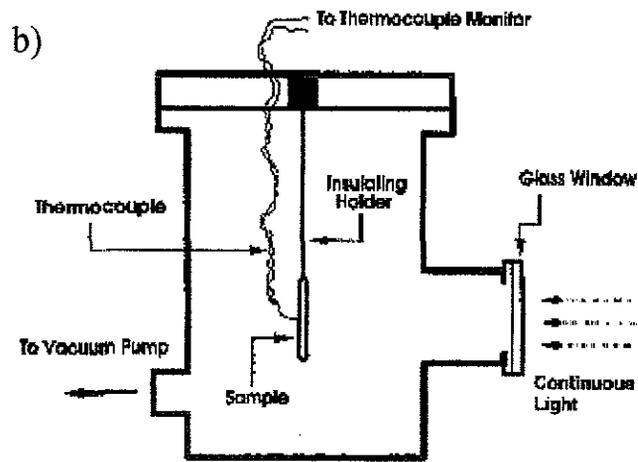
Este parámetro representa la impedancia térmica de la muestra ante intercambio de calor; es la cantidad relevante para determinar la rapidez de calentamiento o de enfriamiento de la superficie de la muestra.

La medición de la difusividad térmica se prefiere usualmente sobre la medición directa de la conductividad térmica debido a que esta última involucra flujos de calor que son difíciles de controlar. La conductividad térmica se puede obtener de la primera ecuación, ya que la densidad y el calor específico también se pueden medir.

El arreglo experimental usado para medir la difusividad térmica,  $\alpha$ , es el mostrado en la figura (a), y para medir  $\tau_c$  se usó el arreglo experimental de la figura b). Los detalles de estos arreglos experimentales se encuentran en el trabajo de María Eugenia Contreras et al (1997)<sup>[147]</sup>.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## APÉNDICE F

### DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD TEÓRICA Y PORCENTAJE DE DENSIDAD TEÓRICA DE SINTERIZACIÓN.

La densidad teórica se calculó utilizando los siguientes valores teóricos de cada fase:

$$\rho \text{ ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3 = 6.1 \text{ gr/cm}^3 \text{ y } \rho \text{ Al}_2\text{O}_3 = 3.965 \text{ gr/cm}^3$$

Densidad teórica del compuesto  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ :

100

$$\rho_{\text{comp.}} = \frac{100}{X_{\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3} / 6.1 + X_{\text{Al}_2\text{O}_3} / 3.965}$$

donde:

$\rho_{\text{comp.}}$  — Densidad teórica del compuesto ( $\text{gr/cm}^3$ ).

$X_{\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3}$  — Porcentaje en peso de la fase  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  en el compuesto.

$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  — Porcentaje en peso de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el compuesto.

## ARTICULOS PUBLICADOS

- Juan Zárate, Hector Juárez, M. E. Contreras, J. Tartaj and Heberto Balmori, "Influence of  $\alpha$ -alumina Seeding on the Sinterability of Sol-Gel Derived Zirconia-Alumina Composites", ATM. Vol.3 [1] 25-32 (2001).
- Juan Zárate, J. Tartaj, J. F. Fernández, M. E. Contreras, Héctor Juárez and R. Pérez, " $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seeds and Monoliths Formation from Inorganic Precursor-Derived Pseudoboehmite by Self-Producing Method", ATM. Vol.3 [1] 19-24 (2001).

## TRABAJOS EN CONGRESOS

- Optimización de las variables utilizadas para la obtención de polvos precursores del compuesto ZrO<sub>2</sub>(3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Enrique Rea G, J. Zárate M., M.E. Contreras, \*Héctor Juárez, \*\*Heberto Balmori, \*\*\*Ramiro Pérez C. International materials research congress, august 29/ september 2., 1999, Cancún, México.
- "Aplicación del diseño experimental fraccionario de dos niveles para optimizar las variables utilizadas en el secado de polvos precursores del compuesto ZrO<sub>2</sub>(3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Rea G. Enrique, Zárate M.J., Contreras M.E., Juárez Hector, Balmori Heberto, Pérez C. Ramiro, VII Simposio la Investigación y el Desarrollo Tecnológico en Michoacán, IX Encuentro Universitario de Investigación Científica, Tecnológica y Humanística, XII Reunión Regional Científica y Técnica: Forestal y Agropecuaria, Morelia, Mich., 6-10 de Diciembre de 1999.
- "Influence of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seeding on the Sinterability of ZrO<sub>2</sub>-3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0-100 wt. %) Sol Derived-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite", International Materials Research Congress, Cancún, Q.R., 27-Agosto-2000.
- " $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seeds and Monoliths Formation from Inorganic Precursor-Derived Pseudoboehmite by Self-Producing Method", International Materials Research Congress", Cancún, Q.R., 27-Agosto-2000.
- "Propiedades Mecánicas de Compósitos de ZrO<sub>2</sub>-3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formados por Prensado Uniaxial", International Materials Research Congress, Cancún, Q.R., 27-Agosto-2000.
- "Estudio de la Sinterización de Compósitos de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Zárate M., H. Juárez M., M.E. Contreras G., R. Pérez C., IV Reunión Internacional de Materiales Compuestos", Morelia, Mich., 10-Noviembre-2000.
- "Influencia del prensado en propiedades Físicas de Compósitos de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", VII International Conference on Advances Materials ICAM 2001, Cancún, Q.R., 26-Agosto-2001.
- "Análisis del Diseño Experimental para la Producción de Polvos precursores de Compósitos de ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Zárate-Medina, M.E. Contreras-García, J. Juárez-Medina, R. Pérez-Campos, V Reunión Internacional de Materiales Compuestos, Morelia, Mich., 23-Noviembre-2001.

- “Distribución de TZ3YS/Alúmina a partir de Pseudoboehmita”, J. Zárate M., H. Juárez M., M.E. Contreras G., y R. Pérez C., Acta Microscópica, VI Congreso Internacional de Microscopía Electrónica, Veracruz, México, Octubre 7-11, 2001.
- “Dependencia de las Propiedades Físicas de Compósitos de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ / $Al_2O_3$  del Método de prensado”, J. Zárate M., M. E. Contreras G., H. Juárez M. Y R. Pérez C., IX Simposio, La Investigación y el desarrollo Tecnológico en Michoacán, XI Encuentro Universitario de Investigación Científica, Tecnológica y Humanística, XIV Reunión Regional Científica y Técnica: Forestal y Agropecuaria, Morelia, Mich., del 3 al 7 de Diciembre de 2001.