



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTERIZACION DE UN COMPOSITO DE ALUMINIO CON OXIDO DE ZIRCONIO OBTENIDO MEDIANTE EL PROCESO DE GELADO IN SITU POR INMERSION.

T E S I S

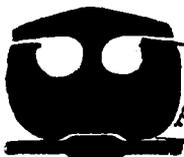
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

RODOLFO RODRIGUEZ PEÑAFLO

DIRECTOR DE TESIS: I.Q.M. GERARDO ARAMBURO PEREZ



TESIS CON SELLO DE ORIGEN

MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

2002.



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.

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: Prof. Alberto Ingalls Cruz
VOCAL: Prof. Gerardo Arámburo Pérez
SECRETARIO: Prof. Sergio García Galán
1er suplente: Prof. Carlos Rodríguez Rivera
2do suplente: Prof. José Guadalupe Ramírez Rivera.

Sitio donde se desarrollo el tema:

**Laboratorios 110, 205, 206 y 210 del Departamento de Metalurgia,
Facultad de Química de la U.N.A.M.**

**Centro de Instrumentos
U.N.A.M.**

Asesor del tema



I.Q.M. Gerardo Arámburo Pérez

Supervisor Técnico



I.Q.M. Sergio García Galán

Sustentante



Rodolfo Rodríguez Peñaflores

La Dirección General de Bibliotecas de la U.N.A.M. a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepción.

NOMBRE: Rodriguez Peñaflores Rodolfo

FECHA: 15 Nov - 2002

FIRMA: Rodriguez Peñaflores

INDICE GENERAL

	Página
Resumen.....	5
Capítulo 1.- Introducción.....	6
1.1.- Planteamiento del problema.....	7
1.2.- Objetivo.....	8
1.3.- Hipótesis.....	9
Capítulo 2.- Antecedentes teóricos.....	10
2.1.- Características del Aluminio.....	10
2.2.- Características del polvo de Aluminio.....	12
2.3.- Características del Zirconio.....	15
Usos del Zirconio	
Minerales del Zirconio	
Análisis típico de minerales de Zirconio	
Propiedades físicas y químicas del Zirconio	
2.4.- Diagrama de equilibrio Al - Zr.....	20
2.5.- Características del proceso Sol - Gel.....	21
2.6.- Compactación, definición y factores que la afectan.....	30
2.7.- Métodos de compactación más comunes.....	32
2.8.- Sinterización, definición.....	38
2.9.- Etapa primaria de la sinterización.....	47
2.10.- Etapa de densificación y crecimiento de grano.....	49
2.11.- Etapa fina o de cerrado de poros.....	54
Capítulo 3.- Desarrollo experimental.....	54
3.1.- Equipo y reactivos empleados.....	55
3.2.- Preparación del compactado de Aluminio.....	56
3.3.- Preparación del Hidróxido de Zirconio en gel.....	68
3.4.- Gelación in situ del compactado.....	71
3.5.- Sinterización del compactado.....	72
3.6.- Resultados - Análisis.....	75

Capítulo 4.- Conclusiones.....	84
4.1.- Recomendaciones.....	85
Bibliografía.....	86

RESUMEN DEL TEMA

El objetivo principal del presente trabajo consiste en llevar a cabo la gelación in situ de un compactado de aluminio mediante el proceso de sol- gel, para lo cual es preparado un compactado de polvo de aluminio y en forma independiente la solución conteniendo al hidróxido de zirconio.

Se describen las características principales de los procesos de compactación y sinterización, utilizados comunmente en la fabricación de productos cuya materia prima son polvos metálicos, los cuales serán utilizados para la elaboración del compuesto de aluminio y zirconia que de otra forma seria incosteable producir.

Se mencionan también las características del alumino y sus polvos asi como algunas de la zirconia, con el fin de entender su efecto al momento de llevar a cabo la compactación y la disolución previas a la gelación in situ.

Se cuenta también con la descripción del método de gelación, el equipo empleado en la compactación y sinterización, así como de la técnica usada para analizar el compuesto obtenido.

Finalmente, son mencionadas algunas recomendaciones que pueden ayudar a la optimización de experimentos similares al presente.

CAPITULO 1.- INTRODUCCION

Cuando hablamos de metales, invariablemente nos viene a la mente el concepto de algo resistente, brillante, pesado y duro. Sin embargo, los metales no solo son eso y quien se dedica al estudio y desarrollo de nuevos materiales metálicos, con frecuencia se enfrenta al problema de encontrar un proceso de fabricación adecuado, mediante el cual se obtengan las mejores propiedades mecánicas, físicas y químicas de estos materiales, aunado a esto, debe tener un bajo costo de fabricación y fácil de elaborar.

Esto ha llevado al desarrollo de materiales compuestos o composites de diversos metales, los cuales cumplen con las características requeridas para su uso, y que de otra forma no es posible conseguir.

Para este estudio aprovecharemos las propiedades del aluminio (Al) y del óxido de zirconio (ZrO_2), las cuales se describen durante el desarrollo del presente trabajo, para obtener un compuesto de Al / ZrO_2 .

1.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Existen varios procedimientos para la obtención de polvos metálicos usados en la Metalurgia de Polvos, algunos tienen el inconveniente de ser caros, otros tienen variación en el tamaño del polvo, o bien como es el caso de la molienda cuyo inconveniente son las contaminaciones.

Otro punto importante a considerar tiene lugar al mezclar los polvos mecánicamente, ya que es muy difícil el considerar que la distribución sea uniforme.

Todos los factores antes mencionados afectan de una u otra forma en el comportamiento del material en el proceso de compactación y/o en el de sinterización, por lo cual es necesario desarrollar procedimientos alternos que nos eliminen este tipo de problemas.

En este trabajo se pretende encontrar la forma de llevar a cabo la gelación dentro del compactado de aluminio y provocar la obtención del óxido de zirconio al efectuarse la sinterización.

1.2.- OBJETIVOS

A) Establecer un procedimiento para efectuar la gelación “in situ” de un compactado de aluminio usando como material de aporte hidróxido de zirconio en gel.

B) Obtener un compuesto uniforme de Al-ZrO₂

1.3.- HIPOTESIS

Teniendo un medio de solución adecuado, es posible introducir hidróxido de zirconio en gel dentro de compactados porosos, y con ello poder sinterizarlos dentro del mismo posteriormente.

CAPITULO 2.- ANTECEDENTES TEORICOS

2.1.- CARACTERISTICAS DEL ALUMINIO

Para poder tener una visión de lo que puede pasar al compactar y sinterizar el aluminio vale la pena conocer algunas de sus propiedades, a continuación enlistaremos algunas de ellas (01).

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS:

No. atómico	13
Peso atómico	26.9815 at/g
Símbolo	Al
Punto de fusión	923 - 933 °K.
Punto de ebullición	2543 - 2723 °K.
Densidad	2.70 g/cm ³
Color	Blanco, ligeramente azulado
Resistencia a la tensión	4 - 5 kg/mm ²

Alargamiento	60 - 70 %
Módulo de elasticidad	6 500 - 7 000 kg/mm ²
Red	Cúbica de caras centradas con red 4,04912 Å

El aluminio cuenta con alta conductividad térmica, alta conductividad eléctrica, y buena plasticidad. Forma aleaciones con muchos elementos. En estado líquido es fluido y en estado sólido se deforma bien y se presta para el corte y la soldadura. El aluminio presenta una gran afinidad con el oxígeno, siendo exotérmica esta reacción (199 kcal/átomo gramo de Al o 133 kcal/átomo gramo de O₂) lo cual implica que es un potente reductor. El aluminio reacciona con el O₂ del aire para formar el Al₂O₃, el cual forma una película compacta sobre toda la superficie del metal de aproximadamente 0.0002 mm de espesor, la cual lo protege de oxidaciones posteriores confiriéndole su alta resistencia a la corrosión. Esta protección tiene lugar aún y cuando el aluminio se encuentre fundido.

El aluminio y sus aleaciones tienen amplia aplicación en muchas ramas de la industria, por ejemplo en la aviación (los cuerpos de los aviones), en el transporte (cajas de cambio, motores, bloques, bombas), en la Metalurgia (como oxidante de metales difícilmente reducibles Ca, Li), en la industria de productos alimenticios (recipientes para conservas) la electrónica (componentes) y otras.

Considerando la producción total de los metales en el mundo, el aluminio ocupa el segundo lugar siendo superado solamente por el hierro.

Los principales minerales del aluminio son:

- a) Corindón Al_2O_3
- b) Gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$
- c) Mullita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- d) Caolinita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El aluminio como materia prima se utiliza en diversas formas como por ejemplo polvo, pasta, placas, etc. Los polvos y las pastas, tienen la propiedad de superponerse en capas sucesivas cuando se introducen en un vehículo apropiado (02).

2.2.- CARACTERISTICAS DEL POLVO DE ALUMINIO

En 1946 un investigador llamado Irmann descubrió en el centro de investigación de la A.I.A.G. en Neuhausen am Rheinfall, que al comprimir en condiciones particulares el polvo de aluminio oxidado superficialmente, se obtenía un producto sinterizado poseedor de una elevada resistencia mecánica a alta temperatura. Este producto fue llamado S. A. P. (Synter Aluminium Products). La patente del S. A. P. fue adquirida por Alcoa (U.S.A.) y por High Duty Alloy (Inglesa) quienes lanzaron productos similares bajo las denominaciones respectivas A. P. M. products (Aluminium Powder Mwtallurgy) e Hiduminium 100.

La importancia del descubrimiento de Irmann reside en el denominado "endurecimiento por dispersión" que consiste en fortalecer el metal por una fase dura, finamente dispersa y estable.

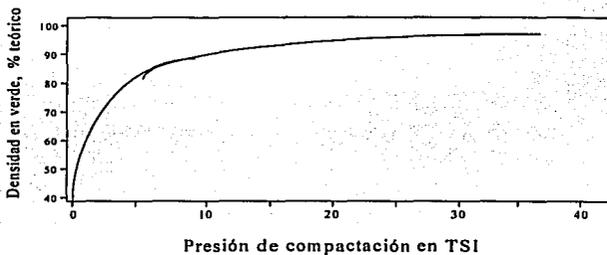
Algunas de las formas utilizadas para conseguir este endurecimiento lo son por ejemplo: a) formación de una partícula de óxido sobre la superficie del polvo durante o después de la molienda, b) por precipitación de partículas finamente dispersas de compuestos que pueden ser intermetálicos, c) por solidificación muy rápida de la aleación fundida, como se produce en el caso del granallado por atomización, d) por medio de la preparación de compósitos partiendo de polvos. En este último caso el polvo o la granalla se comprimen en frío en moldes de acero a presiones de 10 a 20 kg/mm², alcanzando una densidad en verde del orden de 2 kg/mm³ (03)

En este estudio se utilizó polvo de aluminio No. de catálogo 10576, del proveedor Alfa Aesar con un tamaño máximo de 20 micrómetros y la observación al microscopio muestra que predominan las partículas esféricas ligeramente porosas.

El hecho de tener polvo de aluminio con tamaño tan pequeño nos puede beneficiar para conseguir una mayor densificación del compactado, sin embargo por otra parte nos afecta en cuanto a que si se quiere efectuar la gelación in situ se deberán encontrar las condiciones para llevarla a cabo con el gel, pues el tamaño de poro será no uniforme y muy pequeño lo que ocasionará problemas para absorber el gel en forma eficiente.

Para conseguir llevar a cabo la gelación se debe evitar la formación de aglomerados, de esta manera podremos obtener una distribución uniforme en todo el compactado ya que aún en las partículas porosas podrá penetrar el ión Zr^{+4}

Una ventaja que tiene el aluminio es el hecho de exhibir una excelente compresibilidad y alta cedencia en las partes densificadas esto se puede observar en la gráfica 1, en donde es posible alcanzar una densidad prácticamente igual a la teórica dando la suficiente presión, además como ventaja adicional posee la capacidad de requerir una baja presión de expulsión.



La gráfica presentada corresponde a un polvo de aluminio prácticamente puro (TSI = Tons per square inch)

GRAFICA 1 (02)

Sin embargo al trabajar con aluminio en polvo se debe tener la precaución de mantenerlo seco ya que cuando el polvo de aluminio es compactado la capa de óxido se rompe

dejando expuesto al medio el aluminio puro, el cual debido a su gran afinidad por el oxígeno puede reaccionar en forma muy violenta puesto que la reacción es altamente exotérmica llegando incluso a inflamarse y quemarse (03).

2.3.- CARACTERISTICAS DEL ZIRCONIO

RESEÑA HISTÓRICA

El zirconio es un elemento que aún y cuando como nos muestra la información siguiente ha estado estudiándose desde hace mucho tiempo, no es tan común como el aluminio, por ello presentaremos una breve reseña del desarrollo del mismo.

En 1789 Klaproth durante los análisis de piedras preciosas descubre una tierra que denomina "Zirconerde", en 1797 Vauquelin estudia completamente el óxido y lo llama "Zircon", describiendo las propiedades de un buen número de sus compuestos.

Después de varios intentos por aislar el metal (1824 Berzelius, 1865 Troost, 1910 Lely y Hamburger, 1925 Marden y Rich) en 1925 Van Arkel y Boer aplicando un método general para la obtención de B, S, Si, y W, lograron obtener el metal con la suficiente pureza para poder deducir sus propiedades verdaderas.

Este procedimiento consiste en descomponer el tetrayoduro de zirconio contenido en una ampolla de vidrio sellada, mediante un filamento metálico puesto a temperatura elevada, el cual es alimentado en forma progresiva. (04)

USOS DEL ZIRCONIO

El Zirconio se utiliza en la industria nuclear en los reactores por ser permeable a los neutrones, buena resistencia mecánica hasta los límites impuestos por la resistencia a la corrosión.

En la industria no nuclear los compuestos del zirconio como son el zircón ($ZrSiO_4$) (en ocasiones también se identifica como ZrO_2SiO_2) se utiliza como refractario permitiendo una temperatura de trabajo hasta los $1800\text{ }^\circ\text{C}$, solo que tiene el inconveniente de ser muy caro.

Otro compuesto es la zirconia (ZrO_2), el cual es un refractario que resiste temperatura muy elevada, sin embargo el cambio alotrópico que presenta a temperatura menor a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ el cual es acompañado de un cambio importante en volumen lo hacen sensible a choques térmicos, se han hecho intentos para estabilizarlo con MgO (5% aproximadamente) con buenos resultados y con ello trabajar hasta $2400\text{ }^\circ\text{C}$.

Otro compuesto importante es el boruro de zirconio el cual una vez sinterizado produce piezas de gran resistencia al choque térmico, se utiliza en cámaras de combustión y toberas de inyección de los jets, además no se oxida a temperatura elevada.

El fluoruro de zirconio (ZrF_4) se usa como fundente y decapante ya que da el mismo efecto que el cloruro de zirconio ($ZrCl_4$.)

MINERALES DE ZIRCONIO.

El zirconio es un elemento abundante en la corteza terrestre contrariamente a lo que se pensaba en tiempos pasados, existe en mayor cantidad que el Ni, Cu, Pb y Zn por ejemplo, ocupando el undécimo lugar en la lista de metales según su abundancia en orden decreciente (04).

El mineral más importante y más corriente es el zircón el cual contiene teóricamente un 67.2 % de ZrO_2 . Existe otro mineral llamado baddeleyita constituido por ZrO_2 casi puro pero mucho menos extendido. El zircón se encuentra con frecuencia en las rocas volcánicas, su densidad y dureza hacen que se encuentre concentrado en lechos de arenas y grava arrastrados por las aguas fluviales al mar.

Con gran frecuencia el zircón va acompañado con minerales de ilmenita y rutilo que son minerales de titanio lo que provocaba que se le considerara al zirconio como un subproducto de la extracción del titanio, actualmente ya tiene valor propio.

Los yacimientos de zircón se extienden sobre extensas áreas especialmente en Australia, Florida, Brasil, India, Ceilán, Malasia, Italia, U.R.S.S., Suecia, Noruega y Canadá, el contenido de ZrO_2 promedio es de 64 %. La baddeleyita se encuentra sobre todo en Brasil en forma de nódulos que contienen hasta un 96 - 99 % de ZrO_2 . (04)

ANÁLISIS TÍPICO DE MINERALES DE ZIRCONIO

Componente	Baddeleyita	Zircón
Oxido férrico	1.6	0.1
Alumina	7.8	1.4
Sílica	27.3	40.4
Oxido de zirconio	60.4	51.6
Otros	2.9	6.5

Contenido en % en peso

TABLA No. 1

Zirconia. Existen un número de modificaciones polimorfas del ZrO_2 . El mineral natural baddeleyita es monoclínico, el ZrO_2 monoclínico frecuentemente es llamado forma "C", el cual es estable hasta 1273 °K aproximadamente, donde se transforma a la fase (β) la cual es tetragonal, esta transformación es reversible.

La estructura tetragonal es transformada en forma irreversible a 2173 °K (α_2) la cual es trigonal.

La fase (α_2) se transforma a la fase (α_1), la cual también es trigonal a temperatura de 625 °K, esta transformación es rápida y reversible. Las temperaturas a las que ocurren los cambios se ven afectadas por las impurezas presentes.

Si son calentados algunos hidróxidos de zirconio, se obtiene una estructura tetragonal alrededor de los 873 °K, esta estructura tetragonal es metaestable y se convierte a monoclinica con calentamientos adicionales.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL ZIRCONIO:

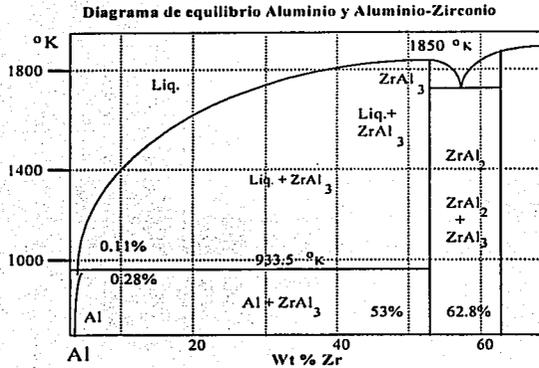
No. atómico	40
Peso atómico	91.22 at/g
Símbolo	Zr
Punto de fusión	2113 - 2133 °K.
Punto de ebullición	Superior a 3173 °K. probablemente 3853 a 3973 °K.
Densidad	6.49 g/cm ³
Color	Blanco, ligeramente azulado
Red	Hexagonal compacta (α) hasta 1136 °K. De 1136 °K, en adelante Cúbica de cuerpo centrado (β)

Densidad	(α): 6.50 g/ cm ³ a 293 °K (α): 6.36 g/ cm ³ a 1136 °K (β): 6.40 g/cm ³ a 1143 °K
T. de fusión del ZrO ₂ *	2973 °K
Densidad	5.5 - 6.03 g/cm ³

2.4.- DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Al-Zr

El Zr se adiciona en menor cantidad que algunos otros elementos en las aleaciones de aluminio, magnesio o zinc en las cuales puede reducir la susceptibilidad a la corrosión por tensión por medio del control de la recristalización y elongación de los granos.

El Zr también actúa como un refinador de grano para el Al, sin embargo, su eficiencia es mucho menor que la del titanio. Los valores más probables de la solubilidad de Zr sólido en Al es de 0.28% a 933.5 °K, disminuyendo hasta 0.05-0.06 % a 700 °K. El Al si es templado puede llegar a contener probablemente de un 2.0 a un 2.5 % de Zr. El Zr puede reaccionar con el Al para dar el ZrAl₃, el cual está constituido por un 53.0 % de Zr, y también el ZrAl₂ conteniendo un 62.83 % de Zr



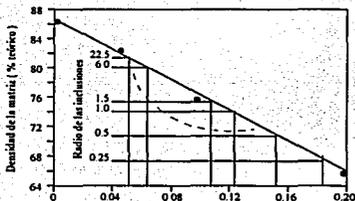
2.5.- CARACTERISTICAS DEL PROCESO SOL-GEL

El hecho de hablar de polvos a ser sinterizados de un solo elemento o compuesto representa algunas dificultades, los cuales se complican cuando se tienen mezclas.

Un efecto conocido que ocurre en polvos cerámicos conteniendo partículas inertes dispersas, es el hecho de que frecuentemente exhiben una baja velocidad de densificación respecto al polvo puro, de acuerdo con algunos investigadores esta reducción resulta de la incompatibilidad de contracción entre la matriz y las inclusiones durante la densificación (05), otros autores indican que las inclusiones rígidas retardan la densificación de un cuerpo a ser

sinterizado por la aparición de esfuerzos tensiles hidrostáticos en la matriz, este esfuerzo es importante sólo cuando se tiene un contenido elevado de inclusiones (06). Efectos adicionales que las inclusiones pueden generar son laminaciones grietas y poros aislados que reducen la resistencia final del compacto, así como cambios en la velocidad de contracción ocasionados por la fracción de volumen de la segunda fase más que por el tamaño de la partícula.

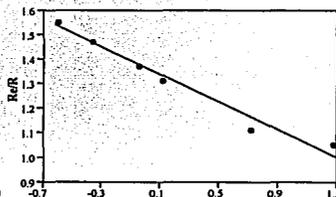
En experimentos efectuados con ZnO y SiC donde SiC es la partícula dispersa se ha observado que con inclusiones de tamaño 45 - 75 micras, la densificación no es afectada significativamente, sin embargo se reduce fuertemente cuando las inclusiones son pequeñas 0 - 25 micras como consecuencia principalmente de la fracción de volumen presente.



Fracción de volumen de las inclusiones

Densidad de la matriz contra la fracción de volumen de inclusiones. Se observa que la densidad de la matriz disminuye conforme se incrementa la fracción de volumen de las inclusiones.

El tamaño de las inclusiones es constante



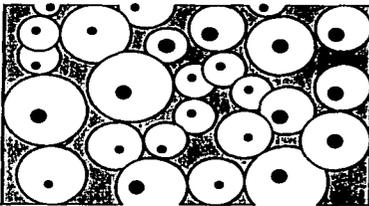
Logaritmo (Radio de las inclusiones)

Relación del radio efectivo actual de la partícula contra el logaritmo del radio de las inclusiones

Ref. (05)

La razón que se supone es porque mientras parte de la inhibición de la sinterización puede ser debida a la formación de partículas de la matriz no sinterizables que envuelven a las partículas, efectos adicionales de trabajo aparecen al incrementarse la inhibición de la

sinterización con la reducción del tamaño de las inclusiones. Aunque otros autores (06) señalan que este efecto se da porque cuando se tiene una mezcla de partículas de 2 tamaños diferentes (uno grande y otro pequeño), se observa que los poros grandes son rodeados por un medio (la mezcla de poros grandes y pequeños) que contrae relativamente rápido y por consiguiente comprime a los poros grandes. En igual forma cada poro pequeño es rodeado por un medio que contrae relativamente lento, imponiendo tensiones sobre el poro. Para los compósitos esféricos se reconoce que la razón de contracción de la matriz representada por el revestimiento o superficie de la esfera es retardado por el esfuerzo generado por las inclusiones, representada por el núcleo de la esfera (06). Estos esfuerzos dependen a su vez de las propiedades de la matriz que les rodea, y pueden ser modificadas inclusive por la presencia de otras inclusiones.



Compósito conteniendo inclusiones esféricas. El corazón de cada esfera es una inclusión.

Cuando dos inclusiones se encuentran muy separadas la velocidad de densificación es esencialmente uniforme en toda la matriz, en contraste cuando las inclusiones están muy cerca una de otra, se desarrolla una mejora significativa en la velocidad de densificación en la región entre las inclusiones, a consecuencia de que las esferas actúan en forma atractivamente entre sí.

Esta mejora será más y más pronunciada en tanto la separación entre partículas se reduzca.(07)
La presencia de otras inclusiones puede alterar la naturaleza de la interacción entre estas dos partículas.

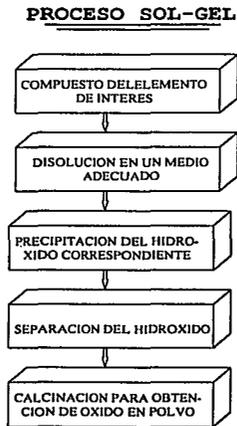
Los resultados obtenidos en muchos experimentos sugieren que si el tamaño de las partículas de las inclusiones es mucho mayor que el tamaño que caracteriza a las partículas de la matriz, el único parámetro a través del cual la regla de las inclusiones interviene en la velocidad de densificación del compuesto, es la fracción de volumen de las inclusiones. (07)

Por otra parte existe una separación crítica en la cual las fuerzas de interacción entre las partículas pueden ser atractivas o repulsivas. Esta separación crítica también se ve afectada por la fracción de volumen de las inclusiones y es esencialmente igual al promedio de separación entre inclusiones (07).

Para evitar en lo posible los efectos que ocasionan el introducir inclusiones de un material diferente al de la matriz, necesitaríamos polvos muy finos (lo cual eleva su costo), y una distribución homogénea de las inclusiones en todo el compactado. Una alternativa que es posible emplear para cumplir con estos requisitos es mediante el uso del proceso sol-gel. El uso de los procesos sol-gel para la fabricación de polvos metálicos esta siendo usado cada vez con mayor frecuencia por muchas razones como se verá posteriormente.

Este proceso consiste en disolver a un compuesto del elemento que nos interesa en un medio adecuado, provocar mediante las adiciones de reactivos correspondientes la formación

de un hidróxido insoluble que pueda ser separado fácilmente bien sea por filtración, decantación, centrifugación, o algún otro método; para posteriormente ser calcinado y con ello obtener el polvo de interés. El siguiente diagrama puede ejemplificar lo anterior:



Los procesos de sol - gel dan lugar a pellets totalmente amorfos los cuales al momento de sinterizarse recristalizan. Esta recristalización puede ser endo o exotérmica, en este último caso al iniciarse la recristalización puede originar que la sinterización se de a una temperatura mucho menor a la normal debido a que el calor generado compensa la energía requerida.

Para el caso del ZrO_2 esta recristalización tiene lugar entre $673\text{ }^\circ K$ y $843\text{ }^\circ K$ aproximadamente lo cual es función de si se tiene algún otro elemento presente, ya que es posible que de acuerdo al otro elemento la recristalización tenga lugar a una temperatura muy

superior. Por ejemplo cuando se coprecipita ZrO_2 con CaO el primero permanece amorfo después de 48 horas a 723 °K, pero si es ZrO_2 amorfo practicamente puro ocurre rápida y exotermicamente a 683 - 693 °K(08).

Dentro de las ventajas que presenta este método con respecto a los métodos tradicionales (molienda, atomización etc.,), se encuentran las siguientes (09):

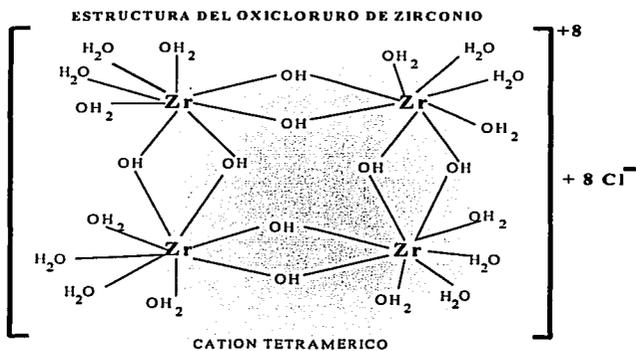
- a) Es posible el uso de bajas temperaturas
- b) Los materiales a trabajar pueden ser mezclados incluso a nivel atómico cuando se encuentran en estado líquido.
- c) Se puede alcanzar una alta homogeneidad de mezcla facilmente.
- d) Se pueden conseguir polvos de tamaño uniforme
- e) Se consiguen polvos de tamaño pequeñísimos y practicamente libres de contaminaciones.
- f) Los polvos presentan menores esfuerzos superficiales residuales respecto a los polvos fabricados por otros métodos.
- g) Ayudan a los procesos de compactación y sinterización (10)

Analizando cada uno de los pasos que se llevan a cabo en el proceso de sol-gel, encontramos que para el caso específico de Carbonato Básico de Zirconio ($Zr_2(CO_2)(OH)_2O_2$) un medio adecuado para llevar a cabo la disolución lo proporciona el HCl, el cual reacciona de acuerdo a la siguiente ecuación:



Además se encontró en algunos estudios realizados (10), que la densidad de sinterizado es mayor cuando se trabaja con polvos obtenidos mediante gel conteniendo aniones de cloruros.

La disolución de las sales de Zircón puede ser acelerada si se calienta la solución (333 °K aproximadamente). La estructura cristalina resultante se muestra a continuación (11):

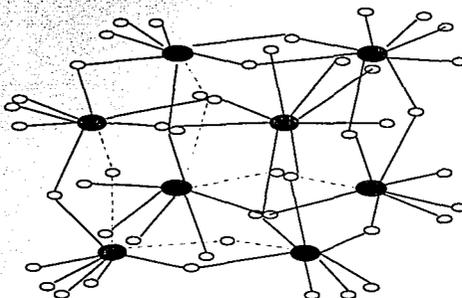


Para la segunda parte se requiere de un agente precipitante. En este caso de acuerdo a la literatura (12) se recomienda el uso de NH_4OH puesto que dentro de los hidróxidos metálicos que pueden precipitarse se encuentra el Hidróxido de Zirconio $\text{Zr}(\text{OH})_4$. La reacción que se lleva a cabo al agregar el NH_4OH es la siguiente:



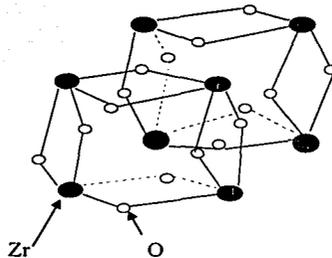
Cuando el ión presente reacciona con NH_4OH toma la forma clásica de un hidróxido-gel con solo una pequeña cantidad de aniones. Generalmente todos los polvos así obtenidos son microesferas regulares con diámetro menor a $1\mu\text{m}$. (11)

De acuerdo con Jianzhu Tong (13) la estructura que se forma al adicionar el NH_4OH corresponde a la indicada a continuación, en la cual los puntos oscuros corresponden al Zr y los claros al Oxígeno con sus enlaces correspondientes.



El pH al cual ocurre la precipitación está razonablemente bien definido, sin embargo depende en cierto modo de la concentración del ión metálico presente, por ejemplo en el caso del Zn^{+2} con una concentración de 0.25 M precipita a pH de 5.8, pero a una concentración de 0.01 M, la precipitación tiene lugar a pH de 6.5. Para el caso del Zr^{+4} , la precipitación tiene lugar a un pH que va de 2 a 3. Los precipitados de este hidróxido son gelatinosos y en consecuencia difíciles de lavar y separar.

Se debe tener cuidado especial en este punto ya que la condición del precipitado resultante no es adecuada para llevar a cabo la gelación in situ de un compactado, puesto que el hidroxido esta completamente aglomerado. Para evitar esta condicion se requiere agregar a la solucion una sustancia que retarde la formacion del aglomerado, en este caso de acuerdo a un experimento realizado por Jianzhu Tong, Jian Min Zuo (13) la Trietanolamina y Alcohol Iso-propilico consiguieron este efecto haciendo que el precipitado se convierta en un coloide. La estructura que se obtiene al momento de llevar a cabo el calentamiento durante la sinterización, es de acuerdo con Jianzhu Tong, Jian Min Zuo (13) la mostrada a continuación, donde nuevamente los puntos oscuros representan al Zr y los claros al Oxígeno



La microestructura desarrollada durante la sinterización, es función en gran medida de las características del polvo como son, tamaño de la partícula, distribución de los tamaños, forma, estado de aglomeración, composición química y fase presente.

Además se ha observado que el tamaño promedio del polvo obtenido por el método sol-gel depende de la pureza de los reactivos empleados, pH y de la proporción estequiométrica de los mismos de esta forma puede disminuirse la formación de aglomerados (14).

2.6.- COMPACTACION DEFINICION Y FACTORES QUE LA AFECTAN

La compactación es una operación mediante la cual se da consistencia a una masa de polvo metálico único o mezclado aplicando presión, lo cual permitirá el manipuleo de la pieza formada desde la extracción del molde o matriz hasta su paso por el horno.

Las condiciones básicas que se consideran dentro del proceso de compactado son:

- 1) Método de compactación
- 2) Temperatura, presión y tiempo de compactación
- 3) Velocidad de compactación
- 4) Atmósfera de compactación
- 5) Lubricantes y aditivos
- 6) Diseño del dado

Algunos de los factores que mayor influencia tienen durante la compactación son:

A) Tamaño de la partícula de polvo. Cuando el tamaño de las partículas disminuye, el reacomodo requiere una mayor presión para compactar, ya que es muy alta la fricción interparticular, por lo tanto la densificación se da principalmente por la deformación de las partículas de polvo.

Si el tamaño de las partículas es muy diferente puede ocurrir una segregación resultante de la formación de campos ordenados. Polvos con tamaño uniforme de partículas son pobres para conseguir compactos densos, una distribución de tamaños mayor generalmente nos dará un incremento en la densificación.

B) Forma de las partículas de polvo. Para polvos esféricos se ha visto que la resistencia a la compactación es inversamente proporcional al tamaño de la partícula. Lo anterior es ocasionado porque se tiene una mayor cantidad de puntos de contacto. Si se quiere una mayor densificación los mejores resultados se han conseguido utilizando partículas irregulares, ya que los huecos entre partículas son menores, al mismo tiempo que el área de contacto es mayor.

C) Características finales de uso del compactado como producto final. Por ejemplo los metales porosos han sido empleados en filtración de desperdicios, control de flujo de fluidos, en transferencia de calor, amortiguadores de ruido, contención de explosivos, absorción de energía de impacto, protección en incrementos de presión y como cojinetes autolubricados.

D) Humedad. Al momento de aplicar presión la superficie del polvo se fractura en muchas ocasiones, la presencia de humedad puede traer como consecuencia reacciones muy violentas que pueden llegar a destruir el compactado. Por otra parte el momento de llevar a cabo la sinterización la humedad atrapada en el compactado puede provocar grietas.

E) Mezclas de polvos. Las mezclas de polvos con diferentes tamaños producen estructuras con menos defectos que los de un solo tamaño.

Los parámetros importantes a considerar en la preparación de compactados densos son:

G.1) El de las partículas

G.2) Las concentraciones relativas de los componentes.

G.3) La movilidad relativa de los componentes.

2.7.- METODOS DE COMPACTACION MAS COMUNES

Existen muchos métodos para la compactación los cuales pueden ser divididos en 2 grupos (NOTA: Este trabajo no pretende entrar a detalle en cada uno de los métodos indicados a continuación, simplemente se hace mención a los más comunes con el fin de conocer que opciones se tienen para llevar a cabo la compactación de los polvos, en caso de existir interés en alguno de ellos se recomienda acudir a la referencia (15))

A) Con aplicación de presión

- a) Presión en un solo sentido
 - a.1) Acción de presión simple
 - a.2) Acción de presión doble
- b) Presión isostática
- c) Compactación explosiva
- d) Rolado o laminado de polvos
- e) Extrusión de polvos
 - e.1) Unidireccional
 - e.2) Isostática
- f) Estampado de polvos
- g) Forjado de polvos

B) Sin aplicación de presión

- a) Sinterización de polvo suelto en moldes
- b) Slip casting
- c) Compactación vibracional

La selección de cualquiera de los métodos anteriores depende del tipo de polvo, tamaño y forma, así como la cantidad de piezas que serán compactadas.

Cabe mencionar algunas situaciones que tienen lugar durante la compactación de polvo metálico. Al aplicar presión se provee de contactos interparticulares por los cuales difunden los enlaces durante la sinterización. La resistencia y densidad resultante dependen de la presión aplicada, el ciclo de sinterización y las características del polvo. (16)

Durante la compactación se provoca la densificación de los polvos y como consecuencia de la presión aplicada se presenta la deformación plástica en las partículas de polvo creando un incremento en el área de contacto entre ellas, normalmente provoca también el rompimiento de la película de óxido que envuelve a la partícula de polvo. Esta nueva área está sin oxidar lo cual juega un papel importante en el desarrollo de la resistencia en la interfase metal-metal, ya que es una zona altamente activa. Esta condición acompañada de la presión permite que se adhieran las partículas de polvo debido a la captura de valencias de las superficies libres así como a la acción de las fuerzas de Van Der Waals. Por otra parte la calidad de los contactos entre las partículas está determinado por el movimiento y reacomodo de las mismas su deformación y la posibilidad de ruptura de su óxido superficial (16). Esta ruptura puede tener lugar a muy baja presión debido a que la capa de óxido actúa como cáscara frágil y el metal como un medio viscoso. Las partículas de óxido rotas pueden reacomodarse por sí mismas no solo a través del contacto plano entre partículas sino también en forma perpendicular a la capa penetrando en ellas.

La nueva superficie expuesta debido al rompimiento de la capa de óxido durante la compactación, es extremadamente activa y al contacto con otra igual se sueldan provocando enlaces interparticulares a temperatura ambiente (16).

Sin embargo algunos de los microcontactos formados durante la compactación, debido a su pequeñísima sección de área transversal, se pueden romper después que se libere la carga, lo cual induce a la formación de microporos entre estas uniones rotas.

Una condición que también contribuye a la resistencia del compactado la constituye la cohesión entre partículas resultante de las asperezas iniciales de las partículas, y puede ser incrementada por la deformación que ocurre al compactar materiales dúctiles, como es el caso del aluminio.

La resistencia de un compactado puede ser incrementada usando polvos finos, usando polvos irregulares y superficies ásperas, incrementando la densidad en verde por medio del incremento en la presión, disminuyendo contaminaciones superficiales de las partículas y disminuyendo la cantidad de lubricantes y polvos aditivos.

Como el tamaño de la partícula decrece por una parte debido al rompimiento de las partículas al aplicar la presión, mientras que por otra parte se forman aglomerados por las partículas unidas a consecuencia de lo antes expuesto, aparecen efectos posteriores de fricción interparticular del acomodo inicial, que traen como consecuencia la necesidad de aplicar una mayor presión de consolidación para alcanzar una cierta densidad.

Alternativamente, un tamaño de partículas reducido contribuye a una mayor resistencia del compactado para una densidad establecida. Aplicando un tratamiento corto de sinterización,

la resistencia del cuello interparticular es proporcionalmente mayor en los compactados de polvos finos

Las partículas de polvo del material base en este caso aluminio, son muy pequeñas con un diámetro no mayor a 20 micras las cuales vistas al microscopio, muestran que predominan las menores a este diámetro. Esta condición ofrece una dificultad adicional para efectuar la gelación in situ, puesto que los espacios interparticulares de las partículas más grandes son ocupados por polvo más fino, ocasionando aumente la probabilidad de que existan zonas de difícil acceso para llevar a cabo la gelación, e incrementando el riesgo de que después de la gelación exista aire atrapado.

En 1946, Seeling y Wulff sugirieron 3 eventos que tienen lugar durante la compactación (17):

- a) El volumen total de las partículas experimentan movimiento hasta que se consigue un empaquetamiento más eficiente
- b) Las partículas sufren deformación elástica y plástica.
- c) Las partículas pueden fracturarse o fragmentarse según se incremente la carga.

La primera densificación se presenta al iniciar la compactación puesto que puede presentarse una deformación de las partículas, lo cual se traduce en una reducción en la porosidad y por lo tanto en un incremento en la densificación en verde y permite un contacto adicional significativo.

Esta deformación se presenta sobre todo en materiales blandos, ya que en los duros no es tan importante. En los materiales duros más bien ocurren fracturas, estas piezas fragmentadas son las responsables de la densificación en este caso, ya que los fragmentos ocupan los sitios entre las partículas.

Una propiedad física deseable de un compactado verde es tener una densidad de partículas uniforme, heterogeneidades en la densidad causarán velocidades de densificación incompatibles en diferentes partes del cuerpo, dando como consecuencia un incremento en la tensión residual. Esta tensión residual puede volverse lo suficientemente grande para provocar grietas internas entre regiones de alta y baja densidad. Este efecto por lo tanto degradará la resistencia mecánica de la pieza (18).

En muchos casos los compactados verdes de baja densidad y polvos finos, sinterizan mejor que los de alta densidad con partículas grandes, ya que estas últimas requieren una mayor energía térmica y mecánica para llenar los vacíos entre partículas. Los compactos de partículas finas son más adecuados para la homogeneización en sinterizado por difusión en aleaciones formadas por dos o más componentes.

Los factores en compactación que afectan las propiedades después del sinterizado (19) incluyen presión, velocidad y tiempo de aplicación de presión, forma, cavidad de la matriz, forma de aplicar la presión, la temperatura, el tipo de lubricante y la forma de usarlo y los materiales utilizados en la construcción de los dados.

Con partículas esféricas al aplicar presión se reduce la porosidad y se incrementa el área de contacto total. Si las partículas son irregulares o angulares, el número de puntos de contacto también se incrementa.

La presión aplicada depende del tamaño del compacto, de la deformabilidad plástica de las partículas de polvo, así como de las aplicaciones del compacto formado. El reacomodo está limitado por la fricción de las partículas entre sí y con el molde o herramienta de trabajo.

El tiempo de aplicación de presión así como la velocidad son importantes para permitir que el flujo de material continúe. La presión no debe ser muy alta para evitar que queden atrapados gases ya sean producidos por desintegración de aditivos o por reducción de compuestos.

2.8.- SINTERIZACION DEFINICION

Para empezar tratemos de entender que es la sinterización, en algunos textos explican la sinterización más que definirla como por ejemplo "... consiste en calentar la masa del polvo a una temperatura inferior a su punto de fusión, durante el tiempo suficiente para que las partículas se suelden y el componente resultante muchas veces poroso, adquiera resistencia

mecánica". En ocasiones se aplica la densificación como criterio de sinterización, sin embargo la sinterización ocurre también sin densificación.

Para "Metals Handbook, vol 1, American Society for Metals", sinterización es la unión de las superficies adyacentes de partículas en una masa de metal en polvo o compactado por calentamiento.

Para "British Standar Association", sinterización es el enlace por medio de calor de partículas en una masa o compacto.

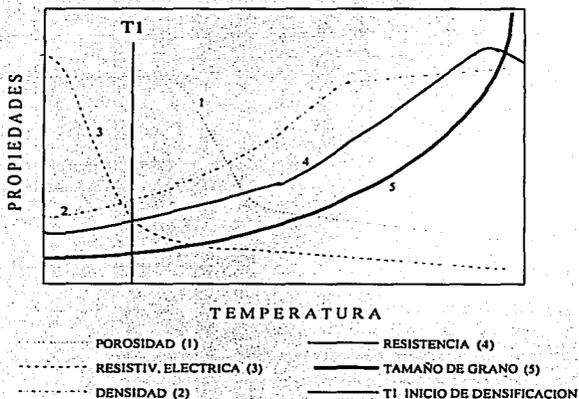
Para "The International Powder Metallurgy Glossary" publicado por el editor de "Metal Powder Report", la sinterización es un proceso (operación) el cual incrementa la cohesión en un polvo o compactado presinterizado en verde, continuando con elevación de temperatura, pero sin alcanzar el punto de fusión del componente base.

Por otra parte F. Thumler tomando como base los cambios que ocurren en el proceso de sinterización nos da la siguiente definición: sinterización es un proceso de reducción de la superficie interior y exterior de un cuerpo o cuerpos de partículas en contacto, mediante el reforzamiento de puentes de unión y reducción del volumen de vacíos, durante este proceso al menos uno de los principales componentes deberá estar en estado sólido.

Otros autores definen a la sinterización como un proceso a alta temperatura durante el cual un polvo compactado generalmente se contrae reduciendo el volumen de poros, e incrementando la densidad de la masa (20).

Todas las definiciones tienen algunos aspectos en común, y mediante un análisis efectuado por H. H. Hausner (21), llegó a la siguiente definición: La sinterización es el enlace de una masa de partículas en polvo por medio de atracción molecular (o atómica) en estado sólido, mediante la aplicación de calor, causando el fortalecimiento de la masa de polvo y posibilitando como resultado la densificación y recristalización por transporte de material.

Definitivamente en la sinterización ocurren muchos cambios en las propiedades del material como se muestra en el cuadro siguiente.



Ref. (21)

Durante la sinterización ocurren muchos cambios en las partículas de polvo, pero la mayoría de los cambios tienen lugar en la estructura de los poros. La masa de las partículas es prácticamente la misma después de la sinterización que al principio, sin embargo en el caso de la porosidad sufren cambios en el tamaño, forma y volumen total de los poros. Frecuentemente con la sinterización se pretende la eliminación de los poros.

De acuerdo con algunos autores se distinguen tres etapas durante el proceso de la sinterización que son:

- A) Etapa primaria
- B) Etapa de densificación y crecimiento de grano
- C) Etapa fina o de cerrado de poros

Sin embargo otros investigadores señalan una etapa más, previa a la primaria de la sinterización a la cual llaman "fase cero de la sinterización".

D. Duzevic y M. M. Ristic (22) efectuaron un análisis termodinámico para explicar lo que ocurre en la etapa cero de la sinterización, para ello toman un concepto de otro investigador llamado Nabarro, el cual habla de una región en la que los límites de grano (al ser presurizados y aplicarles calor al inicio de la sinterización) se presentan más bien como una capa de líquido de uno o dos átomos de espesor, lo que permite que exista un deslizamiento de los límites de grano entre los átomos vecinos.

Al inicio de la compresión por el equipo de trabajo, la sección transversal de la herramienta excede con facilidad la presión entre los puntos de contacto de las partículas de polvo y consecuentemente la presión en estos puntos excede la presión de 10^3 MPa. La acción de presión compresiva localizada en las zonas y de contacto de los granos provoca la fusión de estos puntos, y con ello el crecimiento en su sección transversal.

Cuando se hace un empaquetamiento al azar con partículas del mismo tamaño se puede esperar que densifiquen uniformemente durante la sinterización.

Después al dejar de aplicar la presión, las zonas fundidas cristalizan y como resultado emergen los enlaces estructurales entre las partículas que da por resultado la resistencia del material compactado. Si bien polvos con tamaño uniforme de partículas son pobres para conseguir compactos densos, una distribución de tamaños mayor generalmente nos dará un incremento en la densificación

Desde el punto de vista termodinámico la sinterización en estado sólido es un procesos activado termicamente durante el cual el total de la energía interfacial libre de un ensamble de partículas en equilibrio químico en composición se reduce. Estos cambios de energía ocurren por medio de mecanismos de transporte, de aquí que la fuerza que dirige el proceso, es la reducción del total de energía libre interfacial del sistema.

A causa del desarrollo de tensiones hidrostáticas la presencia de aglomerados no sinterizables retarda fuertemente la sinterización, esto es provocado por la diferencia en contracción entre el material base y el alojado en él. Con ello se pueden ocasionar grietas, poros aislados, arreglos planares de vacíos y un esfuerzo de tensión residual elevado después de la densificación (23).

Normalmente la meta de la sinterización en estado sólido es desarrollar a la menor temperatura posible, un material denso policristalino de estructura controlada.

Durante la sinterización la resistencia del compactado se incrementa sustancialmente, además tiene lugar una pequeña densificación.

La alta resistencia y buena ductilidad de las partes sinterizadas de aluminio, se atribuyen a la fase líquida que los polvos de aluminio sufren en el sinterizado.

Cuando el aluminio es sinterizado la fase líquida del Al se combina con el elemento adicionado el cual en ocasiones es soluble (Cu, Si, Mg).

Estos constituyentes líquidos migran a lo largo de los límites de las partículas, penetran la envoltura de óxido y difunden dentro de las partículas. Como las partículas se mueven para llenar los vacíos que va dejando la fase líquida, la porosidad de las piezas se reduce. Una red de óxido permanece durante el proceso de sinterizado para prevenir la distorsión y los cambios de forma indeseable en las partes soportadas correctamente. El resultado de la fase líquida de

sinterización incluye un incremento en la resistencia entre partículas, enlace interparticular resistente y aleación homogénea. (23)

Las piezas de aluminio se sinterizan normalmente en una atmósfera de N_2 a $866\text{ }^\circ K$ manteniendo un punto de rocío de $-232\text{ }^\circ K$.

Las propiedades ideales que debe tener un polvo para ser sinterizado y producir teóricamente una fase simple son tamaños de partículas pequeños aproximadamente entre 0.1 y 1.0 micras, una distribución de tamaño muy cercana, estado no aglomerado y forma equiaxial (24)

Cuando se tiene ZrO_2 puro la transformación tetragonal ocurre a relativamente baja temperatura, y el gel a menos de esta temperatura normalmente es amorfo. En el caso de la zirconia amorfa, ocurre una recristalización exotérmica muy rápida a los $683 - 693\text{ }^\circ K$. Al mezclarse con otros elementos como el ytrio o el calcio llega a ser tan exotérmica esta transformación que puede llegar a destruir los cuerpos compactados, en estos casos el cambio tiene lugar de los 673 a los $843\text{ }^\circ K$ en función al contenido de los otros compuestos. Lo anterior se debe considerar al efectuar la compactación, ya que se puede llegar a presentar grietas asociadas con esta transformación.

La sinterización está estrechamente relacionada con la distribución y empaquetamiento de las partículas en verde. Asumiendo un arreglo como un cristal perfecto, se consigue el máximo número de contactos posibles de cada partícula con sus vecinos, estos cristales ideales

pueden sinterizar rápidamente y su máxima densidad puede ser alcanzada a baja temperatura.

(25)

El otro extremo es en lugar de un cristal sencillo de partículas, tener partículas de varios tamaños sin mucho orden. La estructura será menos densa que en el arreglo cristalino, sin embargo las fluctuaciones de densidad serán menos severas, lo que se traduce en una sinterización más homogénea. La ausencia de enlaces dominantes en el acomodo al azar debe reducir la probabilidad de formación de grietas debido a las diferencias de sinterizado.

En ambos procesos compactación-sinterización existe deformación en el material poroso, así como cambio de volumen. La importancia de la deformación durante la sinterización y la necesidad de estar siendo considerado durante el proceso se basa en el hecho de que cualquier microregión escogida cambia de volumen y requiere movimiento de todo el volumen de material coordinadamente con el desplazamiento de los límites de la microregión debido a la resistencia del medio, y con ello se provoca la formación de poros en el cuerpo (26). En algunos casos el crecimiento de la deformación de un cuerpo da por resultado la formación de grietas.

La deformación de los cuerpos durante la sinterización no solo es por efecto de las fuerzas externas como es el caso de la compactación, también intervienen las tensiones existentes en el interior del cuerpo en los límites de poro y granos. El mecanismo de transferencia de masa se aplica para explicar las grandes velocidades de contracción en el paso inicial de la sinterización. Uno podría concluir que la deformación plástica existe en todo el

cuerpo sinterizado como una suma acumulada de todos los centros de deformación simples (26).

Es imposible obtener deformación residual de un medio sin que este acompañado de un cambio en su densidad. El hecho de que la densidad de un material en polvo cambie, depende de 2 parámetros independientes, la cantidad de deformación y la fuerza de deformación, las cuales hacen posible que se lleve a cabo el proceso de densificación (compactación y contracción durante la sinterización) dentro de un amplio rango de valores cada uno.

Para obtener un cuerpo sinterizado de densidad uniforme, es necesario que alguna forma definida estrictamente y grado de variedades de densidad debe ser determinado en principio en forma manual, ya que la densidad de material en cada punto depende sobre el defecto de unión en las condiciones de compactación y sinterización.

El mecanismo dominante para la sinterización en estado sólido con un solo elemento debe ser decidido por la energía de activación (27).

Para el caso de los compactados de aluminio la sinterización se efectúa alrededor de los 873 °K durante unas horas. Existe un aumento de la resistencia mecánica sin modificación de la densidad contrariamente a lo que ocurre normalmente con los metales. En cambio existe un cambio en la naturaleza del óxido, que era inicialmente alúmina hidratada y pasa al estado de alúmina cristalizada.

En el aluminio la carga de ruptura y el límite elástico decrecen al mismo tiempo que el óxido de aluminio disminuye, como una ventaja se tiene que el aluminio sinterizado no cambia sensiblemente sus características aún después de permanecer en forma prolongada a más de 873 °K, las elevaciones repetidas de temperatura no promueven la recristalización y el compuesto no se modifica prácticamente (28).

2.9.- ETAPA PRIMARIA DE LA SINTERIZACION

La formación de una estructura de partículas por formación de límites de grano en contacto entre partículas se refiere a la etapa inicial, en muchos artículos es a lo que se llama compactación. El desarrollo de la forma durante la etapa inicial depende del grado de compactación y del número de contactos para una partícula individual

La etapa inicial e intermedia de las partículas cristalinas compactadas están identificadas por cambios continuos de poros, sin cambios en el número de vacíos ocasionados en la formación y reduciendo el número por unidad de volumen al final.

Estos estados también son identificados en el primer caso por el no crecimiento de grano, y en el segundo si ocurre crecimiento de grano

Como un aspecto importante de la densificación de los polvos compactados es la interacción entre las partículas especialmente en la primer etapa de la sinterización. La interacción involucra el reacomodo de partículas y un diferencial de densificación que influencia fuertemente la evolución de los poros. Esto puede permitir el desarrollo de imperfecciones microestructurales que giran el comportamiento del componente cerámico sinterizado.

Al iniciar la sinterización, la sección del cuello entre las partículas no es redondeada sino poligonal. La curva de crecimiento del cuello y de los cristales muestra que ambos tienen un tiempo de incubación. Durante este tiempo de incubación se observa una notable contracción. Estos resultados indican que en polvos sueltos empacados al inicio de la sinterización la contracción tiene lugar no por contracción de las partículas, sino más bien por el reacomodo de las mismas.(29)

Al inicio ocurre contracción de la masa del polvo el cuello permanece sin cambio ya que este requiere de un tiempo para reforzarse y empezar a crecer, no así las partículas de polvo que empiezan a reacomodarse. La distancia entre radios en este caso no se ve alterada.

Sin embargo algunos autores consideran que la asimetría de la formación del cuello es la mayor causa de reacomodo, sin embargo en este estudio se concluye que es el diferencial de

contracción en lugar de la asimetría de la formación de los cuellos la causa dominante del reacondo (30).

La etapa inicial de la sinterización esta asociada con el crecimiento de cuello entre la partículas vecinas. Tal crecimiento del cuello esta asociado con todos los mecanismos de transporte de masa. Se debe notar que la sinterización debida a difusión de superficie ocurre sin densificación (31).

En la primer etapa el redondeado de los poros resulta en el fortalecimiento de la masa de los polvos, decrece la resistividad eléctrica pero no cambia el total del volumen de los poros por lo consiguiente tampoco se ve afectada la densidad

2.10.- ETAPA DE DENSIFICACION Y CRECIMIENTO DE GRANO

La distinción entre la etapa inicial y la etapa intermedia es por la iniciación en el crecimiento de granos y la reducción en el número de vacios con algunos poros continuos abiertos remanentes en el estado intermedio. El crecimiento de grano resulta como una condición donde el número de contactos de límites de granos activos y vacios o poros por unidad de volumen del compacto decrece con una reducción en la contracción de la fracción de volumen correspondiente.

Durante la segunda etapa el mecanismo de densificación es predominantemente operativo, como resultado los poros o vacíos se contraen y la densidad aparente del agregado se incrementa (27). Nota: Partiendo de lo anterior se desarrollan unas fórmulas para demostrar termodinámicamente que la sinterización es posible, ya que se tiene una ΔG más negativa, ya que esta energía es la fuerza motriz de la difusión.

La segunda etapa se caracteriza por un decrecimiento en la porosidad, ya que algunos poros se eliminan totalmente y el volumen de otros se reduce. Durante esta etapa ocurre la densificación e inicia el crecimiento de grano. Este crecimiento de grano se ve favorecido en la medida en que se reduce el volumen de los poros y se van redondeando los mismos.

En la sinterización de polvos cristalinos, la mayor densificación así como la mayor cantidad de cambios ocurren en la llamada etapa intermedia. El número de vacíos se reduce y el tamaño de grano se incrementa en la etapa intermedia en los sistemas reales en presencia de un cierto rango de tamaño de partículas y agregados, heterogeneidades de empaquetado y anisotropía de la energía superficial.

Los poros al inicio de esta etapa están en forma de canales interconectados descansando a través de los límites de grano. Estos poros se forman en la primera etapa cuando los polvos empiezan a soldarse.

Los poros tienden a contraer su diámetro con el tiempo como resultado de la difusión de vacancias (o átomo y/o iones de ellos), sin embargo el crecimiento de grano ocurrido durante el mismo tiempo permite la reducción del número total de poros y tiende a incrementar el diámetro promedio y longitud como consecuencia de su coalescencia.

El proceso continua hasta que la malla de poros se rompe primero dentro de pocos poros interconectados y elongados con los límites de granos y finalmente dentro de poros aislados en las esquinas de los granos, que es donde inicia la etapa final de la sinterización.

El total del volumen de poros se reduce continuamente durante esta secuencia y una pequeña fracción de poros queda atrapada en el interior de los granos, hasta que un límite de grano les permita salir.

De acuerdo con algunos autores (32)

- a) La difusión de los límites de grano casi no contribuye con la densificación.
- b) El flujo de vacancias promedio de un poro es directamente proporcional a su longitud e inversamente proporcional a su radio.
- c) El flujo promedio de vacancias depende sólo debilmente de la relación poro/tamaño de grano dentro del rango de poros usualmente encontrado.
- e) La densificación es afectada fuertemente por la reducción en la densidad del número de poros resultante de la coalescencia de poros asociada con el crecimiento de grano.

2.11- ETAPA FINA O DE CERRADO DE POROS

Brevemente la sinterización de óxidos refractarios y muchos otros sólidos se cree que es seguida por un proceso de difusión donde las vacancias difunden de los poros a los límites de grano, causando la contracción y densificación (33).



Diagrama esquemático mostrando los posibles patrones de difusión entre los poros y los límites de grano. Las vacancias se dirigen hacia los límites de grano, esta difusión puede ocurrir por un proceso de difusión de volumen como se indica a la izquierda o bien, por difusión de volumen y límites de grano simultáneamente cuando se presentan poros muy cercanos a los límites de grano.

Referencia (33)

Esta difusión puede ocurrir por un proceso de difusión de volumen como se observa en la figura anterior, o bien por una combinación entre procesos de difusión de volumen y/o de límites de grano de poros que están muy cerca de los límites.

El estado final se identifica por presentar la eliminación de poros y crecimiento de grano.

El crecimiento de grano continua generalmente con el calentamiento continuado después de haber alcanzado la densificación teórica máxima.

CAPITULO 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se consiguió fabricar el compósito de Al-ZrO₂, para ello se efectuaron las actividades indicadas a continuación.

A) Como primer punto se efectuó un análisis visual de la condición del polvo de aluminio con el cual se trabajó.

B) Como segundo punto se ensayaron varias presiones de compactación para establecer la presión mínima en la cual se podría llevar a cabo el manipuleo del compactado sin riesgo a que se fracturara o se desmoronara.

C) El tercer punto consistió en encontrar las condiciones para elaborar el gel conteniendo el hidróxido de zirconio.

D) El cuarto punto se refiere a efectuar la gelación in situ del compactado

E) El quinto punto lo constituye la sinterización del compactado previamente gelado.

F) El sexto punto se refiere al análisis del compósito obtenido

G) Por último se realizan algunos ensayos de confirmación.

3.1.- EQUIPO Y REACTIVOS EMPLEADOS

Los materiales empleados para la preparación del compósito los podemos dividir en 3 clases.

I) Equipo para la preparación del compactado y gel

- a) Máquina de ensayos universal con capacidad de 0 a 60 000 kgf.
- b) Molde para compactación
- c) Balanza analítica
- d) Mufla
- e) Equipo de laboratorio (cristalería)

II) Equipo de pureba

- a) Equipo para análisis termo-gravimétrico (ATG).
- b) Equipo para análisis térmico diferencial (ATD).
- c) Disco para desgaste
- d) Durómetro Brinell

III) Los reactivos utilizados para la preparación del gel:

- a) Alcohol Isopropilico
- b) Trietanolamina
- c) Carbonato básico de zirconio $[Zr_2(CO_2)(OH)_2]$
- d) Agua destilada
- e) Acido clorhídrico HCl
- f) Hidróxido de amonio NH_4OH

3.2.- PREPARACION DEL COMPACTADO DE ALUMINIO

El polvo de aluminio utilizado presenta forma esférica, compuesta por más de un 50 % de partículas menores a 20 micrómetros. Las partículas más pequeñas se encuentran en forma de aglomerados. La superficie es porosa en la mayoría de las partículas.

El molde utilizado para la fabricación del compactado tiene un diámetro de 1.9 cm, para la evaluación de las probetas la única característica que se consideró fue su consistencia, ya que el peso de la probeta fue constante y lo que se varió fue la presión de compactación, la altura del compactado para un peso de material constante, es función de la presión de compactación, sin embargo no es el objetivo de este trabajo establecer la relación que existe entre la presión de compactación y la altura del compactado, sino encontrar las condiciones en las cuales se pueda llevara a cabo la gelación in situ, por lo tanto no se consideró.

- a) Alcohol Isopropilico
- b) Trietanolamina
- c) Carbonato básico de zirconio $[Zr_2(CO_2)(OH)_2]$
- d) Agua destilada
- e) Acido clorhídrico HCl
- f) Hidróxido de amonio NH_4OH

3.2.- PREPARACION DEL COMPACTADO DE ALUMINIO

El polvo de aluminio utilizado presenta forma esférica, compuesta por más de un 50 % de partículas menores a 20 micrómetros. Las partículas más pequeñas se encuentran en forma de aglomerados. La superficie es porosa en la mayoría de las partículas.

El molde utilizado para la fabricación del compactado tiene un diámetro de 1.9 cm, para la evaluación de las probetas la única característica que se consideró fue su consistencia, ya que el peso de la probeta fue constante y lo que se varió fue la presión de compactación, la altura del compactado para un peso de material constante, es función de la presión de compactación, sin embargo no es el objetivo de este trabajo establecer la relación que existe entre la presión de compactación y la altura del compactado, sino encontrar las condiciones en las cuales se pueda llevara a cabo la gelación in situ, por lo tanto no se consideró.

Para la fabricación del compactado se procede de la manera siguiente.

Se pesan 10 muestras cada una compuesta por 6 gramos de polvo de aluminio y se colocan en el molde de compactación aplicándoles presión de acuerdo a lo indicado en el cuadro siguiente. La velocidad de aplicación de presión fue de 100 kg / 3 segs para todos los ensayos. En ningún caso se utilizo lubricante.

Los resultados de este primer ensayo se exponen en la tabla No. 1 mostrada a continuación.

Carga de compactación

TABLA No. 1

Muestra No.	Carga kgf	Comentarios
01a	2 000	La probeta se desmolda con facilidad, no presenta grietas ni se desmorona
01b y 01c	2 000	Mismos comentarios que para 01a
02a	2 500	Se observa mayor consistencia que en las muestras 01 No aparecen grietas, ni tampoco presenta problemas para su extracción
02b y 02c	2 500	Mismos comentarios que para 02a
03a	3 000	Sin grietas, ni problemas en su extracción. La superficie de la probeta es más brillante. No se desmorona al tacto.
03b y 03c	3 000	Mismos comentarios que para 03a

Continuación tabla No. 1...

Muestra No.	Carga kgf	Comentarios
04a	4 000	Buena consistencia, no se desmorona, no hay grietas
04b y 04c	4 000	Mismos comentarios que para 04a
05a	5 000	Presenta buena consistencia, no se desmorona pero aparecen grietas en la probeta
05b y 05c	5 000	Mismos comentarios que para 05a
06a	6 000	Mismos comentarios que para 04a
06b y 06c	6 000	Mismos cometarios que para 06a
07a	7 000	Mismos comentarios que para 06a
07b y 07c	7 000	Mismos comentarios que para 07a
08a	8 000	Mismos comentarios que para 07a
08b y 08c	8 000	Mismos comentarios que para 08a
09a	9 000	Mismos comentarios que para 08a
09b y 09c	9 000	Mismos comentarios que para 09a
10a	10 000	Mismos comentarios que para 09a
10b y 10c	10 000	Mismos comentarios que para 10a

Estas probetas se hicieron por triplicado con la finalidad de efectuar en una probeta de cada presión, un ensayo de sinterización sin la incorporación del hidróxido de zirconio en su lugar solo se les hizo gotear agua hasta la saturación, otra probeta de cada presión

para llevar a cabo la gelación in situ y finalmente una más quedaría como testigo para hacer una repetición.

Antes de llevar a cabo la sinterización se sometieron las probetas a un análisis al microscopio para observar la condición de las partículas del polvo de aluminio con el resultado siguiente.

Resultados de observación al microscopio

TABLA No. 2

Muestra No.	Carga kg	Comentarios
01a	2 000	La probeta muestra poros grandes y se puede ver hacia el interior del compactado. Se observa una deformación ligera solo en los granos superficiales
01b y 01c	2 000	Mismos comentarios que para 01a
02a	2 500	Se observa deformación ligeramente mayor que en la muestra anterior pero sin ser muy marcada esta diferencia
02b y 02c	2 500	Mismos comentarios que para 02a
03a	3 000	Presenta mayor deformación en las partículas exteriores de polvo, los poros se ven más pequeños .
03b y 03c	3 000	Mismos comentarios que para 03a
04a	4 000	Tamaños de poros menores que en los casos anteriores, y mayor deformación del polvo
04b y 04c	4 000	Mismos comentarios que para 04a
05a	5 000	Poros menores y granos más deformados, en la zona de las grietas se observa que las partículas de polvo interiores están deformadas

Continuación Tabla No. 2...

Muestra No.	Carga kg	Comentarios
05b y 05c	5 000	Mismos comentarios que para 05a
06a	6 000	El tamaño de los poros comparativamente con la muestra 01 es de practicamente la mitad, no es posible observar con claridad hacia el interior de la probeta
06b y 06c	6 000	Mismos comentarios que para 06a
07a	7 000	Mismos comentarios que para 06a
07b y 07c	7 000	Mismos comentarios que para 07a
08a	8 000	Mismos comentarios que para 07a
08b y 08c	8 000	Mismos comentarios que para 08a
09a	9 000	Mismos comentarios que para 08a
09b y 09c	9 000	Mismos comentarios que para 09a
10a	10 000	Mismos comentarios que para 09a
10b y 10c	10 000	Mismos comentarios que para 10a

Nota: de la muestra 07 en adelante la deformación de las partículas de polvo externas es muy grande y no permiten observar con claridad el interior del compactado, sin embargo en todos los casos el material continua poroso.

En esta imagen se observan claramente los poros existentes en la probeta, el material aún no se somete a la acción del calor.

Determinación de la carga de trabajo

Fue probada la permeabilidad de las probetas haciendo los ensayos de goteo e inmersión indicados a continuación con el fin de obtener a que presión el líquido se absorbe con mayor facilidad en el compactado, para ello se procedió de acuerdo a lo siguiente:

a) Se identificó una pieza de cada presión de acuerdo a las tablas 1 y 2

b) Se hizo gotear agua sobre la cara superior de cada una de ellas observando que era absorbida completamente. El goteo se repitió hasta que el agua salió por el fondo y las caras laterales de cada probeta, señal de la permeabilidad del cuerpo.

c) Se observa que los compactados obtenidos a una carga mayor a 4 000 kg presentan cierta dificultad para absorber el agua, aunque finalmente lo consiguen.

d) De acuerdo a los resultados obtenidos se decidió trabajar con los compactados fabricados con una carga de 2 500 kg, ya que pueden ser manipulados sin riesgo a que se desmoronen y además absorben rápidamente el agua.

e) Se repite la operación pero introduciendo individualmente en un vaso de precipitados con agua los diferentes compactados, para permitir la saturación por este líquido.

f) Se toma el tiempo en el que dejan de salir burbujas de aire del compactado, observando que a partir de las muestras obtenidas a una carga de 3 000 kg o mayor, el desalojo de aire es lento requiriendo con ello un tiempo mayor al doble que en caso de las muestras fabricadas a 2 500 kg.

g) De acuerdo con los resultados de los incisos (d) y (f), se decide establecer como carga de prueba 2 500 kg.

Para confirmar los resultados encontrados en la evaluación de la permeabilidad del compactado, se fabricaron 5 piezas con una carga de 2 500 kg, las cuales fueron sometidas a las pruebas d las tablas 1 y 2, sin mostrar ninguna diferencia apreciable a lo expuesto, por esta razón se omite el repetir estos resultados y se considera que son los indicados en dichas tablas para la muestra 2.

De estas 5 nuevas probetas se tomaron dos de ellas para introducirlas en un vaso de precipitados con agua destilada, observando que absorben inmediatamente el líquido.

Para este experimento es conveniente trabajar a la menor carga posible, ya que de esta forma los poros entre las partículas de polvo serán lo suficientemente grandes como para permitir el paso libre del gel en todo el compactado y con ello evitar la presencia de zonas en las que quede aire atrapado.

De acuerdo con la literatura la carga óptima de compactación para el polvo de aluminio esta en el rango que va de 10 700 a 16 000 kg (34), sin embargo en este caso no la consideraremos así, ya que el hidróxido de zirconio presenta un cambio de volumen importante cuando ocurre la transformación a óxido y puede llegar a fracturar al

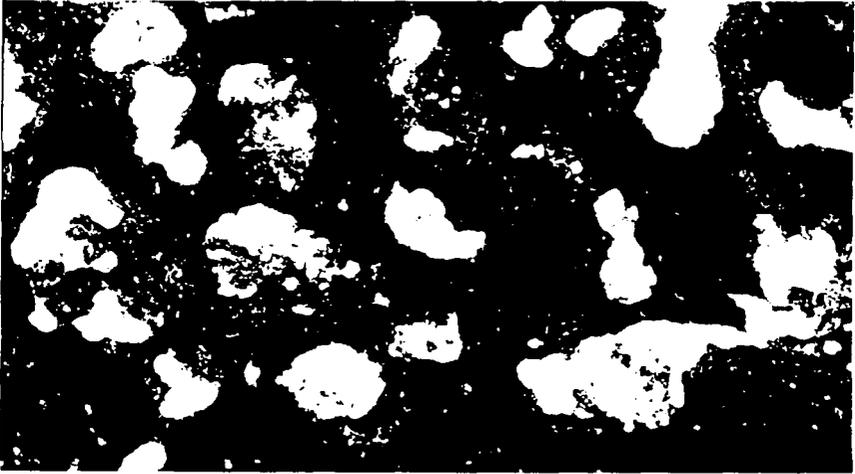
compactado, además de que la solución no se absorbe con facilidad, por ello se trabajó a una presión mucho menor.

El siguiente punto importante a establecer fue la temperatura a la que tiene lugar la sinterización del compactado. Para establecerla se procedió de la manera siguiente.

a) Se prepararon 10 compactados a una carga de 2 500 kg, y se introdujeron a la mufla a diferente temperatura manteniendo constante el tiempo, que en este caso fue de 16 horas, con los resultados mostrados en la tabla 3.

TABLA No. 3

MUESTRA No.	TEMPERATURA °K	NOTAS
01 - 02	525	No se sinteriza. 16 horas
03 - 04	550	No se sinteriza. 16 horas
05 - 06	575	Nose sinteriza. 16 horas
07 - 08	600	Se deja 12 horas. Se sinteriza más de un 50 %, pero permanecen muchos poros en toda la mas del cuerpo
09 - 10	600	Se deja 24 horas, sinteriza 100 %. La cantidad de poros en la mas del compactado practicamente desapareció



Probeta 10. S e observa que tuvo lugar la sinterización

De acuerdo a los resultados obtenidos, se efectuó un nuevo ensayo de confirmación con los mismos resultados, por lo tanto se decide efectua la sinterización del compactado a 873 °K.

Todas las muestras (tanto las originales como las 2 de repetición) a las cuales se les goteo agua y/o se sumergió en ella, fueron introducidas en una mufla la cual se ajusto a 873 +/- 10 °K, partiendo de temperatura ambiente.

La temperatura de trabajo se alcanzó después de 1 h con 15 min. y permanecieron en este rango de temperatura pre-establecido durante 24 horas con los resultados mostrados a continuación.

Inspección visual

- Todas las probetas presentan cierta oxidación en la superficie.
- Excepto la probeta 05 la cual muestra grietas originales aunque sin desprendimiento, en ningún caso aparecen grietas.

Inspección al microscopio

-Al microscopio se observa que practicamente los huecos han desaparecidosobre todo en las probetas con mayor carga de compactación (más de 6 00 kg) ya que en las de menor presión existen huecos de mayor tamaño y cantidad.

Se puede observar que las probetas ya presentan granos.

- Se efectuó un corte transversal de las probetas y la estructura es prácticamente homogénea, aunque existe ligeramente más porosidad en una de las caras planas que en la otra, esto es consecuencia del diferencial de presión que se presenta a lo largo de la pieza por el método de aplicación de la carga al compactar.

-Comparando las probetas sumergidas en agua con respecto a las sometidas al goteo, no se observa diferencia.

Con base en los resultados anteriores se decide establecer como condiciones de trabajo las siguientes:

Para compactar **CARGA = 2 500 kg**

Para sinterizar **TEMPERATURA = 873 +/- 10 °K**

Permanencia **TIEMPO = 24 HORAS**

3.3 PREPARACION DEL HIDROXIDO DE ZIRCONIO EN GEL

Una vez establecida la presión de trabajo y evaluado el efecto del líquido en su interior se procedió a establecer las condiciones de trabajo para la preparación del gel, para lo cual utilizaremos lo siguiente.

Procedimiento para preparar la solución:

- a) Pesar 5g de carbonato básico de zirconio

- b) Vaciar en un vaso de precipitado el carbonato básico de zirconio y agregar 25 ml de agua destilada.

- c) Agregar 5 ml de HCl concentrado para efectuar la disolución del carbonato básico de zirconio. (Opcional calentar ligeramente para acelerar la reacción)

- d) Una vez disuelto completamente y a temperatura ambiente agregar poco a poco de 1 a 2 ml de Trietanolamina moviendo constantemente con un agitador para mezclar perfectamente hasta obtener una solución transparente homogénea.

e) Agregar poco a poco 3 mililitros de Alcohol Isopropílico moviendo constantemente con un agitador para mezclar perfectamente y obtener una solución transparente homogénea.

f) El pH de la solución el cual deberá estar entre 0 y 1.

g) Agregue gota a gota Hidróxido de Amonio agitando constantemente hasta que la solución se torne turbia y alcance un pH estable de 2 - 3.

NOTA: En este punto se debe tener mucho cuidado ya que si no se agita adecuadamente la solución al agregar el hidróxido de amonio, se formarán aglomerados de hidróxido de zirconio lo cual impedirá que la solución sea absorbida por el compactado ya que el tamaño de los aglomerados es muy grande.

Por otra parte en caso de que el pH sea mayor a 3 ocasiona que el hidróxido de zirconio se vuelva gelatinoso y se separe de la solución, lo cual hace imposible su absorción por el compactado. Las reacciones que tiene lugar en cada caso se muestran en la sección 2.04

h) La solución así obtenida presenta un color blanquesino con apariencia lechosa a consecuencia del coloide obtenido.

Nota: En caso de que la solución presente grumos, estos deben ser disueltos para evitar que tapen los poros del compactado de aluminio y con ello evitar que se impida la difusión del gel en el compactado, o en su defecto filtrar la solución.

01) Una muestra de la solución se llevó a pH de 4 para poder filtrar el precipitado.

02) Se lavó 5 veces con agua destilada

03) Se secó durante 24 horas a 393 °K

04) Se le efectuó un Análisis Térmico Diferencial (ATD), el cual se describe posteriormente

Se preparó otra solución de acuerdo a los pasos indicados en el procedimiento para preparar la solución, pero con la variante de que no se agregó Trietanolamina ni Alcohol Isopropílico. Estos reactivos sirven para evitar la formación de aglomerados y en este caso lo que se pretende es que se formen para filtrar el precipitado y efectuarle un ATD. En este caso la solución se llevó a un pH de 8, en esta condición el precipitado es fácil de separar y lavar. Los resultados son descritos posteriormente.

Como información adicional las muestras del precipitado formado al ser expuestas al calor pierden más de un 85 % en peso por el agua evaporada durante su estancia a 373 °K.

3.4 GELACION "IN SITU" DEL COMPACTADO

Recordando que el objetivo principal del presente trabajo consiste en llevar a cabo la gelación in situ de un compactado de aluminio mediante el proceso de sol-gel, se procedió a efectuar la gelación.

Para ello se fabricaron 10 compactados a 2 500 kg los cuales presentan las mismas características que las correspondientes a las muestras 02 ya indicadas, y se sometieron a dos ensayos diferentes.

El primero de ellos consistió en gotear la solución sobre la superficie del compactado para observar si era permeable o no. La solución fue absorbida sin ninguna dificultad.

El segundo ensayo consistió en sumergir el compactado en la solución observando que inmediatamente es desplazado el aire contenido en la probeta por la incorporación de la solución. Para cada caso se hicieron dos muestras las cuales posteriormente se introdujeron en la mufla desde temperatura ambiente hasta las mismas condiciones de operación ya indicadas en la sección 3.2

A las 24 horas se efectuó un análisis metalográfico del compuesto, observando la presencia del óxido de zirconio en la matriz de aluminio

3.5 SINTERIZACION DEL COMPACTADO

Para la sinterización se procedió de la manera siguiente:

a) Se prepararon 5 probetas compactadas a 2 500 kg sumergiéndolas en la solución de hidróxido de zirconio durante 15 segundos, (en todos los casos después de 8 segundos ya no hay desprendimiento de aire)

b) Se introducen en la mufla a temperatura ambiente las 5 probetas, y se inicia calentamiento hasta $873\text{ }^{\circ}\text{K} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{K}$.

c) Se mantuvieron las piezas durante 24 horas a partir del encendido de la mufla dentro de ella.

d) Una vez fuera de la mufla se prepararon metalograficamente, y se efectuó un corte transversal.

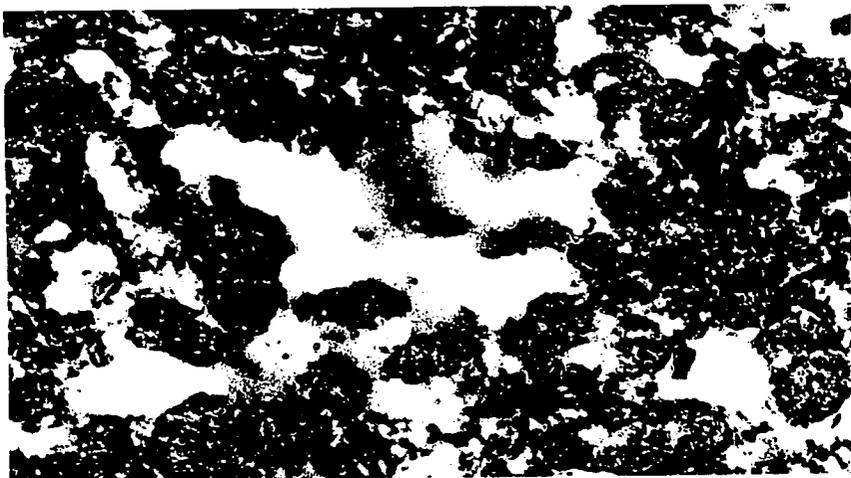
e) Se observaron al microscopio observando que la probeta presentaba estructura homogénea tanto longitudinal como transversalmente, no es visible el óxido de zirconio.

f) A 600 aumentos es posible observar la presencia de una estructura amorfa, sin un tamaño definido principalmente en zonas intergranulares.



Estructura obtenida después del sinterizado.

En esta fotografía se puede observar la estructura amorfa del ZrO_2 presente que se encuentra distribuido en la matriz del aluminio, no se observan grietas en el cuerpo del compactado, y los granos de aluminio están bien formados.



Microfotografía No. 4 Interfase ZrO_2 - aluminio

Esta microfotografía nos muestra la interfase entre el Oxido de Zirconio obtenido mediante la sinterización y el polvo de Aluminio.

3.6 RESULTADOS - ANALISIS

Para establecer que ocurrió con el hidróxido de zirconio durante la sinterización se procedió a efectuar los análisis siguientes.

Análisis termogravimétrico (ATG)

Este análisis consiste en colocar una muestra de peso conocido del material a evaluar sobre un soporte de platino, el cual se sujeta al brazo de una balanza analítica. La muestra de solo algunos miligramos, es entonces calentada con incremento de temperatura pre-definido hasta la temperatura de interés.

A consecuencia del calentamiento la muestra puede empezar a perder peso y esta variación en peso se grafica, obteniéndose una imagen como la mostrada a continuación en la gráfica. (Ver gráfica No. 1)

Las condiciones en las que fue llevado a cabo este experimento son:

Temperatura Inicial	= 291 °K
Temperatura final	= 873 °K
Incremento de temperatura	= 10 °K / min.
Peso inicial de la muestra	= 30 mg

Atmósfera = Argón
Flujo = 50 ml / min

Análisis de la gráfica 1. Se observa que inmediatamente inicia una evaporación del exceso de agua del hidróxido de zirconio, la cual representa más del 85 % del peso de la muestra, aproximadamente a los 433 - 443 °K se presenta un cambio en la pendiente de la curva lo cual nos indica que aún y cuando se continúa con la pérdida de peso, este cambio puede ser debido no solo al agua sino que probablemente empiece a presentarse la descomposición del hidróxido para dar paso al óxido. Lo anterior no es posible establecerlo por medio de un ATG, por lo tanto será necesario efectuar un ATD.

A partir de los 673 °K la variación en peso es pequeña por lo que se puede pensar que en esta temperatura los cambios que pudiera tener el hidróxido deben haber concluido.

A continuación se muestra este mismo experimento en el cual se hace una comparación entre la diferencia en temperatura de la muestra con respecto a la temperatura registrada por el termopar, se puede observar que hasta aproximadamente 373 °K la pérdida de agua es de alrededor de 20 %, esta agua es el remanente del agua de lavado, después de los 373 °K y hasta aproximadamente 443 °K se puede considerar que el agua que se desprende es aquella que se encontraba adsorbida en las moléculas del hidróxido, y después de esta temperatura se tiene el desprendimiento del agua integrante de las moléculas del hidróxido de zirconio.

Como se puede observar la diferencia de temperatura entre la muestra y el termopar de referencia no es mayor a 1 °K, practicamente antes de los 473 °K el calor es utilizado por la muestra para evaporar el agua y después de los 473 °K la diferencia de temperatura no es mayor a 0.05 °K. (Ver gráfica No. 2)

Con base en lo anterior se decide efectuar un ATD a los hidróxidos de zirconio previo secado según fue descrito en la sección 3.03.

Condiciones de prueba:

Temperatura inicial	= 294 °K
Temperatura final	= 973 °K
Incremento de temperatura	= 10 °K / min.
Peso inicial de la muestra	= 30 mg
Atmósfera	= Argón
Flujo	= 50 ml / min
Material de prueba	= Zr(OH) ₄
pH	= 4

El análisis de la gráfica nos proporciona la información siguiente:

a) Se detectan 6 puntos en la gráfica donde ocurren cambios en el precipitado los cuales están ubicados a los 388.63 °K, 468.31 °K, 555.81 °K, 748.00 °K, 844.88 °K y 901.13 °K

Nota: Para poder establecer que producto se tiene en cada caso es necesario efectuar un análisis por medio de rayos X a las temperaturas indicadas, sin embargo por fallas en el equipo no fue posible llevarlo a cabo.

En este experimento nos interesa principalmente el cambio que tiene lugar entre los 673 y 843 °K ya que de acuerdo con la literatura es en este rango de temperatura que tiene lugar la recristalización del ZrO_2 . Esta reacción es exotérmica lo cual coincide con los resultados mostrados por la gráfica No. 3. (ver gráfica No. 3)

Se realizó otro ATD a una segunda muestra de precipitado el cual presenta dos diferencias respecto al anterior las cuales son. No se utiliza alcohol isopropílico ni trietanolamina ya que en este caso no se necesita impedir la formación de aglomerados, y el pH de la solución fue de 8 en lugar del pH de 3 de la muestra pasada.

Condiciones de prueba:

Temperatura inicial	= 294 °K
Temperatura final	= 973 °K
Incremento de temperatura	= 10 °K / min
Peso inicial de la muestra	= 30 mg
Atmósfera	= Argón
Flujo	= 50 ml / min
Material de prueba	= Zr(OH) ₄
pH	= 8

a) Se detectan 5 puntos en la gráfica donde ocurren cambios en el precipitado los cuales están ubicados a los 385.50 °K, 468.31 °K, 568.31 °K, 729.25 °K, 844.88 °K y 901.13 °K

Comparando las temperaturas de un ensayo con respecto al otro se tiene

	Muestra 1	Muestra 2	Diferencia
	T °K	T °K	°K
1)	388.63	355.50	- 3.13
2)	468.31	468.31	0.00
3)	555.81	568.31	+ 12.50
4)	748.00	729.25	- 18.75
5)	844.88	No Reg.	
6)	901.13	901.13	0.00

La diferencia de temperatura a la cual ocurren los cambios es originada por la presencia en un caso del alcohol isopropílico y de la trietanolamina, así como del pH.

Tanto el alcohol isopropílico como la trietanolamina se descomponen y evaporan en estado puro a una temperatura de 355.4 y 608 °K respectivamente, en este caso debido a los otros elementos presentes en la solución, esta temperatura de evaporación se ve afectada cambiando su valor. El análisis efectuado a las muestras por medio del microscopio electrónico no detecta la presencia de estos elementos por lo que podemos suponer que finalmente se evaporan a la temperatura de sinterización. Sin embargo como se expuso en la sección 2.4 la aparición del óxido resultante durante la calcinación, depende del método de fabricación de la solución y los reactivos presentes, de ahí que se tenga una diferencia en las concentraciones del zirconio presentes al mismo tiempo que se ven afectadas las temperaturas a las que ocurren los cambios durante la sinterización.

EG&G Ortec System 5000
Standardless ZAF Analysis
AUTOZAP ver 3.08

Identificación de la muestra : Muestra 1
 Fecha de adquisición: 09 - Feb - 96 17:41:49
 Fecha de análisis : 09 - Feb - 96 17:43:51

----- Resultados del análisis -----

Elemento	Línea	% Peso	% Atómico Normalizado	Compuesto	% Peso de Compuesto	Intensidad Neta
Al	K	4.00	11.57			48.80
Si	K	3.30	9.16			50.58
Zr	L	92.7	79.27			610.70

EG&G Ortec System 5000
Standardless ZAF Analysis
AUTOZAP ver 3.08

Identificación de la muestra: Muestra 2
 Fecha de adquisición: 09 - Feb - 96 17:49:39
 Fecha de análisis : 09 - Feb - 96 17:53:05

----- Resultados del análisis -----

Elemento	Línea	% Peso	% Atómico Normalizado	Compuesto	% Peso de Compuesto	Intensidad Neta
Al	K	4.20	10.76			50.97
Si	K	3.79	9.34			57.40
Cl	K	8.49	16.56			61.05
Zr	L	83.52	63.33			539.70

Nota: La muestra No. 1 corresponde a un precipitado de hidróxido de zirconio obtenido a un pH de 8, y la muestra No. 2 corresponde a un precipitado obtenido a un pH de 3 - 4. Este ensayo se efectuó para conocer los elementos presentes en cada precipitado.

Con una parte de la solución que dió origen al precipitado de la muestra No. 2, se efectuó la gelación de un compactado de aluminio con los resultados siguientes de acuerdo al análisis con el microscopio electrónico (Scanning microscope modelo JSM - 35CF).

EG&G Ortec System 5000
Standardless ZAF Analysis
AUTOZAP ver 3.08

Identificación de la muestra: Muestra 3
Fecha de adquisición : 12 - Feb - 96 14:40:34
Fecha de análisis : 12 - Feb - 96 14:53:17

----- Resultados del análisis -----						
Elemento	Linea	% Peso	% Atómico Normalizado	Compuesto	% Peso de Compuesto	Intensidad Neta
Al	K	18.94	21.64	Al ₂ O ₃	35.78	370.02
O	-	33.52	63.14			-----
Zr	L	47.54	15.70	ZrO ₂	64.22	450.07

En este caso se pidió el análisis como óxidos. No se detectó la presencia de otros elementos.

Se preparó una solución nueva modificando la concentración del hidróxido de zirconio, y se repitió el procedimiento de gelación y sinterización con los resultados siguientes.

EG&G Ortec System 5000
 Standardless ZAF Analysis
 AUTOZAP ver 3.08

Identificación de la muestra: Muestra 3
 Fecha de adquisición: 16 - Feb - 96 15:37:28
 Fecha de análisis : 16 - Feb - 96 15:55:29

----- Resultados del análisis -----						
Elemento	Línea	% Peso	% Atómico Normalizado	Compuesto	% Peso de Compuesto	Intensidad Neta
Al	K	40.46	34.70	Al ₂ O ₃	76.47	1458.99
O	-	42.12	60.88			-----
Zr	L	17.42	4.42	ZrO ₂	23.53	227.77

CAPITULO 4.- CONCLUSIONES

A) Usando un medio de solución adecuado, es posible efectuar la gelación "in situ" del aluminio con el hidróxido de zirconio

B) El contenido de zirconio dentro de la matriz de aluminio depende de la concentración del mismo en la solución empleada para efectuar la gelación.

4.1 RECOMENDACIONES

El proceso de gelación "in situ" aún tiene mucho por investigar, ya que el presente trabajo es solo el inicio del mismo. Para poder entender y controlar mejor este proceso se sugieren efectuar los siguientes ensayos.

A) Repetir el experimento pero teniendo como variable el porcentaje de poros presentes en el compactado. (Efecto de las cargas)

B) Repetir el experimento pero con diferentes tamaños de polvos.

C) Determinar para cada experimento la temperatura óptima de sinterización

D) Determinar para cada experimento el tiempo óptimo de sinterización

E) Establecer las propiedades mecánicas y físicas del compósito como una función de la cantidad de hidróxido de zirconio absorbido, lo cual se relaciona directamente con el % de volumen de los poros.

BIBLIOGRAFIA

- 01.- J. Herengel, "Metalurgia especial tomo I. Aluminio", Urmo S.A. Ed. España. 1976.
- 02.- John D. Genereous & Wayne C. Montgomery , " Aluminun p/m-properties and applications " . American Society for Metals, A.S.M. U.S.A. 1983 pags. 216 - 219.
- 03.- V. A. Kudrin, "Metalurgia General", Mir-Moscú, U.R.S.S., 1979
- 04.- J. Herengel, "Metalurgia especial tomo III. Zirconio". Urmo S.A. Ed. España. 1976.
- 05.- Martin W. Weiser & Lutgard C. De Jonghe, "Inclusion size and sintering of composite powders". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 7, No. 3. pags. c125 - c127. 1988
- 06.- George W. Scherer, "Sintering with rigid inclusions". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 70, No. 10. pags. 719 - 725. 1987
- 07.- S. Sundaresan e Ilhan A. Aksay, "Sintering with rigid inclusions: pair interactions". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 1. pags. 54 -60. 1990

08.- R. M. German. "Strength Dependence on porosity for p/m compacts" The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Techniques. Vol. 13. No. 4. 1977. pags 259 - 271.

09.- Kanichi Kamiya, Shigeto Mabe & Toshinobu Yoko, " sinterability of sol - gel derived monolithic oxide precursor gels". Sintering '87, Elseve Science Publishiers Ltd, 1988. Gran Bretana.

10.- C. Majani, A. Deptula y otros, " Sintering of ZrO₂-CaO and ZrO₂-Y₂O₃ powders obtained by sol-gel process" Material Science Monographs, 4. Sintering New Development. Ed. Elsevier, 1979. Noruega.

11.- Martín Nava Salgado, "Obtención de ZrO₂ por el método sol-gel" Tesis. ESIQIE, I.P.N., Mexico 1993

12.- Frank J. Welcher, "Precipitation by change of Hydrogen ion concentration". pags 92 - 100.

13.- Jianzhu Tong, Jian Min Zuo y LeRoy Eyring. " A transmission electron microscopy diffraction and simulation method for early-stage studies of the evolution of gel-derived Zirconia precursors". Journal Amer. Soc. Vol 76, No 4, pags 857 -864. 1994.

14.- R. M. German, "Strength dependence on porosity for p/m compacts". The International Journal in Powder Metallurgy & Powder Technics. Vol 13, No.4, 1977. pags 259 - 271.

15.- Henry H. Hausner Handbook of Powder Metallurgy", Edit. Chemical Publishing Co. Inc. New York, N.Y. U.S.A. 1973.

16.- O. V. Roman, J. V. Kumar. " Low temperature sintering of Aluminium powder bodies ". Materials Science Monograohs. Vol. 4, Sintering New Development. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company. pags. 82 - 89. Noruega. 1979.

17.- Erhard Klar. " Powder metallurgy application, advantages and limitations". American Society for Metals. pags. 21 - 39. U.S.A. 1983.

18.- H. J. Frost & R. Raj. " Limiting densities for dense random packing of spheres " Communication of the American Ceramic Society. Vol C Feb. pags. c19 - c 21. U.S.A. 1982.

19.- W. D. Willingson. "Fabrication of refractory metals" American Society for Metals. Scotland. 1970.

20.- Boon Wong & Joseph A. Pask. "Model for Kinetics of solid state sintering".
Journal of the American Ceramic Society. Vol 62, No 34, 1979 pags. 137 - 141.

21.- M. M. Ristic, Henry H. Hausner. " Discussion on the definition of the term
"Sintering". Materials Science Monograph, 4. Sintering New Developente. De. Elsevier
Scientific Publishing Co. Noruega . 1979.

22.- M. M. Ristic, & Duzevic. " New contribution to understanding the first phase
of sintering". Materials Science Monograph, 4. Sintering New Developente. De. Elsevier
Scientific Publishing Co. Noruega . 1979. pags 351

23.- Chun-Hway Hsueh, Anthony G. Evans y otros, "Influence of multiple
heterogeneities on sintering rates" Journal Am. Soc., Vol 69, No. 4, pags. c64 - c66, 1986

24.- Eric A. Barringer & H. Kent Bowen. "Formation, packing, and sintering of
monodisperse TiO₂ powders" Communication of the American Ceramic Society. Dec. 1982

25.- Eric Liniger & Rishi Raj, " Packing and sintering of two dimensional structures
made from bimodal particle size distribution". Journal of the American Ceramic Society.
Vol 70, No. 11 pags 843 - 849, 1987

26.- S. S. Kiparisov & V. E. Perelman. " Some aspects of powder and composite materials deformation theory as a basis for improving compacting and sintering process". Materials Science Monograph, 4. Sintering New Developmente. De. Elsevier Scientific Publishing Co. Noruega . 1979 pags 561 - 573.

27.- Susuma Onaka & Masahoru Kato. " Re-examination of the intermediate and final stages of sintering controlled by diffusion". Materials Science Monograph, 14. Sintering New Developmente. De. Elsevier Scientific Publishing Co. Noruega . 1979 pags 334 - 339.

28.- Ingenieros del grupo Pechinery. " Metalurgia estructural del Aluminio, fusión y colada de placas y tochos. Fabricaciones anexas. Ediciones Urmo, S. A. Bilbao 1968

29.- Roppongi, Minato-Ku . "Sintering of loosely packed metal powder". Materials Science Monograph, 4. Sintering New Developmente. De. Elsevier Scientific Publishing Co. Noruega . 1979.

30.- Martin W. Weiser & Lutgard C. de Jonghe. " Rearrangement during sintering in two dimensional arrays". Journal of the American Ceramic Society. Vol 69, No. 11 pags 822 - 826, 1986

31.- R. M. German. " Simulation of diffusion controlled sphere-sphere sintering".
Materials Science Monograph, 4. Sintering New Developmente. De. Elsevier Scientific
Publishing Co. Noruega . 1979 pags 18 - 25.

32.- J. H. Rosolowski & C. Grescovich. " Theory of the dependence of densification
on grain growth during intermediate-stage sintering". ". Journal of the American Ceramic
Society. Vol 58 No. 5-6 pags 177 - 182, 1986

33.- P. J. Jorgensen & J. H. Westbrook. " Role of solute segregation at the grain
boundaries during final-stage sintering of Alumina." Journal of the American Ceramic
Society. Vol 47, No. 7 pags 332 - 338, 1964

34.- Arturo Cervantes Tobón. " Caracterización de propiedades físicas , mecánicas y
tribológicas de compositos de matriz metálica obtenidos por pulvimetalurgia. ". Tesis.
U.N.A.M. Fac. de Química. México, D. F. 1994.