



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS**

---

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-t' DENSIFICADOS POR LA TÉCNICA “CAPAD”**

Tesis para optar al grado de:  
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

**PRESENTA:**

Ing. Fernando Daniel Cortés Vega

**ASESOR:**

Dr. en Ciencias Químicas Juan Zárate Medina

Morelia, Mich., Agosto de 2013

## ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>IX</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>X</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>XI</b>
General .....	XI
Particulares .....	XI
<b>JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>XII</b>
<b>HIPÓTESIS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>1</b>
1.1 Materiales Cerámicos .....	1
1.2 Alúmina .....	3
1.2.1 Estructura cristalina de la alúmina.....	4
1.2.2 Propiedades de la alúmina .....	4
1.3 Pseudoboehmita .....	5
1.3.1 Etapas de transformación de la pseudoboehmita.....	5
1.3.2 Obtención de pseudoboehmita .....	6
1.4 Zirconia .....	7
1.4.1 Estructura cristalina de la zirconia.....	7
1.4.2 Estabilización de la zirconia .....	8
1.4.3 Zirconia estabilizada con Itria (YSZ) .....	10
1.5 Mecanismos de reforzamiento de Zirconia estabilizada con itria.....	12
1.5.1 Endurecimiento por transformación .....	12
1.5.2 Endurecimiento por microfracturas .....	13
1.5.3 Reforzamiento ferroelástico .....	13
1.6 Transparencia de alúmina y zirconia .....	14
1.6.1 Alúmina transparente.....	14
1.6.2 Zirconia transparente .....	16

1.7	Materiales Compósitos .....	17
1.7.1	Compósitos Alúmina-zirconia.....	17
1.8	Procesamiento de polvos por Sol-gel.....	17
1.8.1	Etapas del proceso sol-gel .....	18
1.9	Sinterización .....	19
1.9.1	Etapas de la Sinterización.....	20
1.10	CAPAD (Current activated pressure assisted densification) .....	21
1.10.1	El equipo CAPAD .....	22
1.10.2	Efecto de los parámetros.....	23
1.10.3	Efecto de la temperatura.....	24
1.10.4	Efecto de la velocidad de calentamiento .....	25
1.10.5	Efecto de la Presión .....	26
1.11	Antecedentes.....	<b>28</b>
1.11.1	Procesamiento de materiales transparentes .....	28
1.11.2	Alúmina transparente: Un modelo para la dispersión de luz .....	29
1.11.3	Densificación y propiedades mecánicas de compósitos.....	30
1.11.4	Cinética de sinterización por Spark plasma de $\alpha$ -alúmina pura .....	31
1.11.5	Preparación y caracterización microestructural de nanocompuestos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .....	32
<b>II.</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>34</b>
2.1	Síntesis de pseudoboehmita .....	34
2.2	Síntesis de YSZ.....	35
2.3	Secado .....	35
2.4	Calcinación .....	36
2.5	Mezclado por la técnica sol-gel .....	36
2.6	Mezclado por la técnica sol-gel .....	36
2.7	Procesamiento con la técnica CAPAD .....	37
2.8	Etapa de Pulido .....	38
2.9	Tratamiento térmico.....	38
2.10	Caracterización .....	39

2.10.1	Caracterización físico-Mecánica y estructural .....	39
2.10.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	42
2.10.3	Difracción de rayos X (MEB) .....	43
2.10.4	Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	42
2.10.5	Caracterización óptica .....	44
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>		<b>45</b>
3.1	Análisis de densidad .....	45
3.2	Análisis de reflectancia.....	46
3.3	Transparencia.....	49
3.4	Cambio de color en función de la temperatura de sinterización.....	50
3.5	Efecto de vacancias en YSZ .....	51
3.6	Trayectoria de densificación .....	54
3.7	Análisis de dureza Vickers.....	56
3.8	Microscopía electrónica de transmisión .....	59
3.9	Difracción de rayos X.....	61
3.10	Microscopía electrónica de barrido.....	63
<b>IV. CONCLUSIONES.....</b>		<b>68</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>70</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1. 1.</b> ESQUEMA DE LA ESTRUCTURA DE LA ALÚMINA ( $Al_2O_3$ ).....	4
<b>FIGURA 1. 2.</b> SECUENCIA DE TRANSFORMACIÓN DE PSEUDOBOEHMITA A A-ALÚMINA.....	6
<b>FIGURA 1. 3.</b> ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LA ZIRCONIA <sup>[10]</sup> ; A) CUBICA; B) TETRAGONAL ....	8
<b>FIGURA 1.4.</b> SECUENCIA DE FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA YSZ (ZIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA).....	11
<b>FIGURA 1. 5.</b> DIAGRAMA DE FASES $ZrO_2 - Y_{0.15}$ .....	11
<b>FIGURA 1.6.</b> ESQUEMA DE LA TRANSFORMACIÓN DE FASE POR INDUCCIÓN DE ESFUERZOS DE PARTÍCULAS DE ZIRCONIA TETRAGONAL. ....	12
<b>FIGURA 1.7.</b> ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL REFORZAMIENTO POR MICROFRACTURAS INDUCIDO EN CERÁMICOS DE ZIRCONIA. ....	13
<b>FIGURA 1.8.</b> A) CICLO DE HISTÉRESIS TENSIÓN-DEFORMACIÓN, B) OCURRENCIA DE REORIENTACIÓN DE LOS DOMINIOS FERROELÁSTICOS.....	14
<b>FIGURA 1.9.</b> ALÚMINA POLICRISTALINA TRANSLUCIDA (IZQUIERDA) Y TRANSPARENTE (DERECHA). ....	15
<b>FIGURA 1.10.</b> ILUSTRACIÓN DEL FENÓMENO DE TRANSMISIÓN DE LUZ DE (A) ALÚMINA POLICRISTALINA CON TAMAÑO DE GRANO GRANDE (TRANSLUCIDA) (B) ALÚMINA POLICRISTALINA DE GRANO FINO (TRANSPARENTE).....	15
<b>FIGURA 1.11.</b> ESQUEMA DE LAS ETAPAS DE SINTERIZACIÓN .....	21
<b>FIGURA 1.12.</b> A) PRINCIPALES COMPONENTES DE UN APARATO CAPAD (CURRENT ACTIVATED PRESSURE ASSISTED DENSIFICATION). B) FOTOGRAFÍA DE UN APARATO CAPAD DURANTE UN EXPERIMENTO. ....	22
<b>FIGURA 1.13.</b> ESQUEMA DE UN DADO DE GRAFITO (DIE), ÉMBOLOS (PLUNGERS), Y POLVO.....	23

<b>FIGURA 1.14.</b> ESQUEMA DE UN EXPERIMENTO TÍPICO QUE ILUSTRRA LOS SEIS PRINCIPALES PARÁMETROS DE PROCESAMIENTO .....	24
<b>FIGURA 1.15.</b> EL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE PROCESAMIENTO NORMALIZADA SOBRE LA DENSIDAD PARA UNA VARIEDAD DE MATERIALES. LOS CERÁMICOS TIENEN PENDIENTES SIMILARES ( $\sim 3$ ), ASÍ COMO LOS METALES ( $\sim 0.5$ ).....	25
<b>FIGURA 1.16.</b> EFECTO DEL RÉGIMEN DE CALENTAMIENTO EN EL TIEMPO PARA ALCANZAR EL .5 X $T_M$ DE MATERIALES HIPOTÉTICOS CON TEMPERATURAS DE FUSIÓN ( $T_M$ ) DE 1200 °C Y 3000 °C. ....	26
<b>FIGURA 1.17.</b> DENSIDAD RELATIVA CONTRA PRESIÓN PARA UNA VARIEDAD DE MATERIALES PROCESADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS. ....	27
<b>FIGURA 2.1.</b> INSTRUMENTAL Y EQUIPO UTILIZADO PARA LA SÍNTESIS DE PSEUDOBOEHMITA..	34
<b>FIGURA 2.2.</b> ESTUFA DE SECADO.....	35
<b>FIGURA 2.3.</b> HORNO DE CALCINACIÓN. ....	36
<b>FIGURA 2.4.</b> APARATO CAPAD. ....	38
<b>FIGURA 2.5.</b> INDENTADOR VICKERS.....	39
<b>FIGURA 2.6.</b> HUELLA TEÓRICA DE INDENTACIÓN VICKERS.....	41
<b>FIGURA 2.7.</b> EQUIPO DE MEDICIÓN DE DENSIDAD.....	42
<b>FIGURA 3.1.</b> DENSIDAD; A) ALÚMINA Y COMPÓSITOS ALÚMINA-ZIRCONIA, B) ZIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA. ....	46
<b>FIGURA 3.2.</b> SE PRESENTAN LOS VALORES DE REFLECTANCIA CONTRA LONGITUD DE ONDA EN UN RANGO DE 450-950 NM. A) COMPÓSITOS A-ALÚMINA-YSZ, B) ALÚMINA, C) ZIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ).....	48

**FIGURA 3.3.** IDENTIFICACIÓN DE TRANSLUCIDEZ EN MUESTRAS DE DISTINTAS COMPOSICIONES CON UN LÁSER COMERCIAL DE 635 NM DE LONGITUD DE ONDA. A) COMPÓSITO  $Al_2O_3/30\%$ YSZ, B) ALÚMINA, C)  $Al_2O_3/10\%$ YSZ, D) YSZ (ZIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA). .....50

**FIGURA 3.4.** MUESTRAS DE ALÚMINA SINTERIZADA A DIFERENTES TEMPERATURAS DONDE SE OBSERVA EL CAMBIO DE COLORACIÓN CONFORME AUMENTA LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN. A) 1450 °C, B) 1350 °C, C) 1250 °C. .... 50

**FIGURA 3.5.** A) MUESTRA DE YSZ ANTES DE TRATAMIENTO TÉRMICO (CONTIENE VACANCIAS), B) MUESTRA DE YSZ DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO (SIN VACANCIAS)..... 51

**FIGURA 3.6.** A) MEDICIONES DE REFLECTANCIA TOTAL PARA MUESTRAS DE YSZ SINTERIZADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE PERMANENCIA. ANTES DE TRATAMIENTO TÉRMICO..... 52

**FIGURA 3.6.** B) MEDICIONES DE REFLECTANCIA TOTAL PARA MUESTRAS DE YSZ SINTERIZADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE PERMANENCIA. DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO..... 52

**FIGURA 3.7.** COMPÓSITO DE ALÚMINA-10% ZIRCONIA ANTES Y DESPUÉS DE SER SOMETIDO A UN TRATAMIENTO TÉRMICO DE 700°C/12HR..... 54

**FIGURA 3.8.** A) CONTRACCIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE UNA MUESTRA DE ALÚMINA - 10% ZIRCONIA..... 55

**FIGURA 3.8.** B) RAMPA DE CALENTAMIENTO PARA LAS MUESTRAS A-ALÚMINA-10% ZIRCONIA. .... 55

**FIGURA 3.9.** DUREZA VICKERS DE YSZ, ALÚMINA Y EL COMPÓSITO A-ALÚMINA-ZIRCONIA. .57

**FIGURA 3.10.** (A-B-C) HUELLAS DE INDENTACIONES VICKERS Y PROPAGACIÓN DE LA FRACTURA. .... 58

<b>FIGURA 3.11.</b> COMPÓSITO ALÚMINA-10% ZIRCONIA (STEM). .....	59
<b>FIGURA 3.12.</b> ANÁLISIS HRTEM (HIGH RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY) DE ALFA-ALÚMINA. ....	60
<b>FIGURA 3.13.</b> ANÁLISIS HRTEM (HIGH RESOLUTION TEM) DE ZIRCONIA TETRAGONAL (T).....	61
<b>FIGURA 3.14.</b> (A, B) ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DEL COMPÓSITO ALÚMINA-10% ZIRCONIA (1250 °C, 1350 °C, 1450 °C). ....	62
<b>FIGURA 3.15.</b> (A) COMPÓSITO ALÚMINA-10% ZIRCONIA DENSIFICADO POR CAPAD. ....	64
<b>FIGURA 3.15.</b> (B-C) COMPÓSITO ALÚMINA-10% ZIRCONIA DENSIFICADO POR CAPAD.....	64
<b>FIGURA 3.16.</b> A) ALFA-ALÚMINA DENSIFICADA POR CAPAD. ....	65
<b>FIGURA 3.16.</b> (B-C) ALFA-ALÚMINA DENSIFICADA POR CAPAD. ....	65
<b>FIGURA 3.17.</b> ALÚMINA SINTERIZADA POR CALENTAMIENTO CONVENCIONAL (TRABAJO PREVIO). ....	66
<b>FIGURA 3.18.</b> MAPEOS QUÍMICO; A) ZR. ....	67
<b>FIGURA 3.18.</b> MICROGRAFÍAS DE MAPEOS QUÍMICOS; B) O-AL-ZR; C) O-AL.. ....	67

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA I. 1</b> PROPIEDADES DE LOS MATERIALES CERÁMICOS. ....	3
<b>TABLA I. 2.</b> PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LA ALÚMINA. ....	5
<b>TABLA I. 3.</b> PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALÚMINA. ....	5
<b>TABLA I. 4.</b> PROPIEDADES TÉRMICAS DE LA ALÚMINA. ....	5
<b>TABLA I. 5</b> TIPOS DE ZIRCONIA ESTABILIZADA . ....	9
<b>TABLA I. 6.</b> PROPIEDADES DE LAS ZIRCONIAS ESTABILIZADAS DE MAYOR IMPORTANCIA . ....	10
<b>TABLA I. 7.</b> RESUMEN DE CONDICIONES DE PROCESAMIENTO Y PROPIEDADES . ....	10
<b>TABLA I. 8.</b> PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOCOMPÓSITOS ALÚMINA/ZIRCONIA . ....	10
<b>TABLA II. 1.</b> RESUMEN DE CONDICIONES DE PROCESAMIENTO Y PROPIEDADES.....	28
<b>TABLA II. 2.</b> PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOCOMPÓSITOS ALÚMINA/ZIRCONIA .....	33
<b>TABLA.III. 1.</b> DUREZA DE MARIALES (HV, GPA). ....	57
<b>TABLA.III.2.</b> TENACIDAD A LA FRACTURA DE MATERIALES DENSIFICADOS POR DIFERENTES TÉCNICAS (CAPAD Y SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL). ....	59

## RESUMEN

Para el presente proyecto, se densificaron materiales compuestos de  $\alpha$ -alúmina con adiciones de zirconia (10% en peso) dopada con itria con la composición de fase tetragonal prima ( $ZrO_2-t'$ ), mediante el uso de una técnica novedosa de sinterización conocida como CAPAD (Current activated pressure assisted densification), la cual, involucra la aplicación de corriente eléctrica, altas presiones (105-70 MPa) y tiempos de calentamiento más cortos que los métodos convencionales. Adicionalmente, se sinterizaron muestras de alúmina y YSZ (zirconia estabilizada con itria) a manera de comparación. Estudios recientes han revelado que este método de sinterización puede ser utilizado para la producción de materiales transparentes o translucidos dependiendo de las condiciones involucradas en el procesamiento de las muestras. Gracias a estas nuevas propiedades se han abierto nuevos caminos que dan entrada al campo de los materiales polifuncionales. Los materiales sinterizados fueron caracterizados ópticamente mediante mediciones de reflectancia y análisis cualitativos de transparencia, las características morfológicas y estructurales se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de Rayos X, las propiedades mecánicas fueron evaluadas a través de ensayos de dureza Vickers y tenacidad a la fractura, y los cambios en densidad se evaluaron mediante el método de Arquímedes. También, se utilizó microscopía electrónica de transmisión para obtener imágenes de alta resolución que fueron utilizadas para la determinación de las distancias interplanares y corroboración de las fases presentes determinadas por difracción de rayos X. Se lograron producir muestras con alta densidad (>99 %) en todos los casos. Todas las muestras cercanas a la densidad teórica comenzaron a presentar translucidez, la cual se corroboró incidiendo un haz de luz láser comercial de 635 nm a través de las muestras previamente pulidas. Las propiedades mecánicas se incrementaron en comparación con los valores obtenidos por otras técnicas reportadas por otros autores, presentando un valor máximo de dureza de 16.19 GPa y tenacidad a la fractura de 6.5 MPam<sup>5</sup>.

## INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos como la alúmina, así como sus combinaciones a manera de materiales compósitos con otros óxidos como la zirconia, magnesia, calcia y otros materiales cerámicos han sido ampliamente estudiados y usados principalmente en aplicaciones estructurales, esto gracias a las buenas propiedades mecánicas que exhiben. Diferentes métodos para sinterizar materiales han sido utilizados con el fin de cambiar o desarrollar nuevas propiedades. Recientemente ha surgido un interés en la densificación de materiales mediante la utilización de corriente eléctrica y presión, desarrollándose técnicas novedosas como CAPAD (current activated pressure assisted densification). Este método permite consolidar materiales a altas densidades con velocidades mucho más rápidas y temperaturas menores que los métodos tradicionales, produciendo materiales de tamaño de grano mucho menor, en el rango nanométrico. Recientemente ha sido sugerido que los materiales con tamaño de cristal nanométrico podrían simultáneamente mejorar la transmitancia y propiedades mecánicas, produciendo una nueva clase de materiales polifuncionales.

## OBJETIVOS

### General

- Estudiar las propiedades físico-mecánicas y la microestructura de compósitos cerámicos del sistema  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7YSZ (Zirconia estabilizada con itria) densificados por la técnica de sinterización CAPAD (Current activated pressure assisted densification).

### Particulares

- Determinar las condiciones de procesamiento para producir materiales altamente densos (>99%) utilizando el equipo CAPAD.
- Evaluar las propiedades mecánicas, ópticas y físicas de los materiales obtenidos.
- Determinar la estabilidad de la zirconia en su fase tetragonal, t´.
- Analizar el efecto de la densidad sobre las propiedades ópticas (reflectancia y transparencia).
- Evaluar las propiedades mecánicas y ópticas en función de la microestructura.

## **JUSTIFICACIÓN**

La alúmina y zirconia son materiales que han sido estudiados ampliamente gracias a sus buenas propiedades mecánicas, las cuales los han hecho indispensables para un gran número de aplicaciones estructurales. Sin embargo, el estudio de estos materiales ha sido principalmente alrededor de las propiedades mecánicas que ya son ampliamente conocidas desde décadas atrás para los materiales puros y compósitos de alúmina reforzada con zirconia estabilizada principalmente en fase tetragonal transformable (t), pero no así usando como refuerzo la composición de la fase tetragonal no transformable (t') que ha sido aplicada tecnológicamente en recubrimientos de alabes de turbinas de aviación. Por esta razón, este trabajo está enfocado al estudio de propiedades que puedan desarrollarse simultáneamente junto a las propiedades mecánicas, como la transparencia, abriendo la posibilidad de introducir estos materiales en aplicaciones novedosas que serán generadas gracias a la polifuncionalidad de los materiales y nuevas técnicas de procesamiento como la técnica CAPAD.

## **HIPÓTESIS**

El uso de la técnica de sinterización (CAPAD), la cual involucra altas velocidades de calentamiento y cortos tiempo de residencia, aunado con la aplicación simultanea de presión, generará materiales con granos de tamaño nanométrico y altamente densos, que conducirán a la obtención de propiedades como la transparencia y mejores propiedades mecánicas respecto a rutas convencionales. Esta combinación de buenas propiedades mecánicas y ópticas, permitirá fabricar materiales que sean aptos para una gran variedad de aplicaciones distintas a las convencionales gracias a la versatilidad adquirida por su polifuncionalidad.

## I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Materiales Cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas constituidas por elementos metálicos y no metálicos, unidos entre sí principalmente por enlaces iónicos y/o covalentes, lo cual les confiere una alta estabilidad química, siendo prácticamente inertes, también tienen buenas propiedades mecánicas <sup>[1]</sup>.

La ingeniería de los materiales cerámicos ha cambiado considerablemente desde la aplicación de las herramientas de caracterización: DRX, MEB y MET, y los conceptos de la teoría cuántica y la mecánica de fractura <sup>[39]</sup>. Todas estas herramientas han incrementado el entendimiento de la naturaleza atómica de los cristales y la relación con sus propiedades y han servido para el diseño y desarrollo de nuevos materiales, muchos de ellos llamados cerámicos avanzados, clasificados como cerámicos estructurales, cerámicos electrónicos, materiales de recubrimiento y compósitos. Estos materiales han alcanzado en los últimos años uno de los mayores crecimientos en el mercado.

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

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

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

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

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

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

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

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

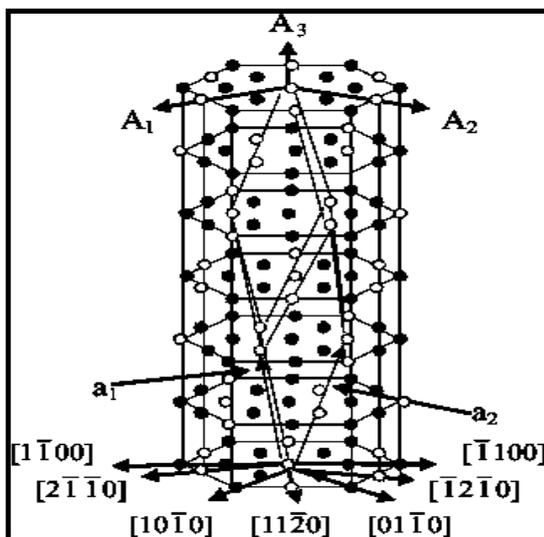
En los materiales cerámicos se considera más la resistencia a la compresión que a la tensión. La característica dominante del comportamiento a tensión de los cerámicos es su susceptibilidad a la falla quebradiza. Algunos materiales cerámicos son resistentes, pero frágiles, es decir, después de cierto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

### 1.2 Alúmina

El óxido de aluminio o alúmina se ha convertido en uno de los cerámicos de mayor importancia comercial a causa de sus múltiples aplicaciones. Es un material muy versátil, porque tiene una amplia gama de aplicaciones tanto estructurales como funcionales <sup>[2]</sup>.

### 1.2.1 Estructura cristalina de la alúmina

Las propiedades de la alúmina, dependen de la estructura o el arreglo atómico de las celdas unitarias <sup>[3]</sup>. La estructura de la  $\alpha$ -alúmina (la más estable de las alúminas) se puede describir como una estructura hcp de iones oxígenos, con 2/3 de los intersticios llenos con los cationes de aluminio ordenados en el arreglo. Los parámetros de la celda hexagonal de  $\alpha$ -alúmina son:  $c = 1.297$  nm y  $a = 0.475$  nm, con una relación  $c/a = 2.73$  que corresponde a 6 capas de oxígenos a través del eje  $c$  de la celda unitaria. Para el oxígeno solo los parámetros de celda (tres capas de oxígeno),  $c/a = 1.58$ , ligeramente menor al valor ideal de 1.63 (Figura 1.1).



**Figura 1. 1.** Esquema de la estructura de la alúmina ( $Al_2O_3$ ).

### 1.2.2 Propiedades de la alúmina

En las tablas I.2, I.3 y I.4 se muestran los valores de las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, respectivamente de la alúmina <sup>[4]</sup>. Gracias a las propiedades que caracterizan a la alúmina, esta ha sido empleada en los diferentes campos de la ciencia y tecnología en una gran variedad de aplicaciones, que van desde aplicaciones mecánicas en materiales abrasivos y de molienda, hasta aplicaciones en el área electrónica como resistencias y medios aislantes.

**Tabla I. 2.** Propiedades eléctricas de la alúmina.

Constante dieléctrica	9,0-10,1
Resistencia dieléctrica (kVmm-1)	10-35

**Tabla I. 3.** Propiedades mecánicas de la alúmina.

Dureza Vickers (kgf mm <sup>2</sup> )	1500-1650
Módulo de tracción (Gpa)	300-400
Resistencia a la Cizalla (Mpa)	330
Resistencia a la compresión (Mpa)	2200-2600
Resistencia a la tracción (Mpa)	260-300

**Tabla I. 4.** Propiedades térmicas de la alúmina.

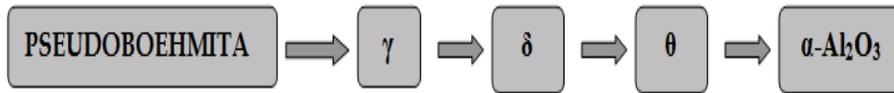
Calor específico a 25°C (JKkg)	850-900
Temperatura Máxima de utilización continua (°C)	1700
Dilatación térmica, 20-1000 °C (WmK)	8
Conductividad Térmica a 20 °C (WmK)	26-35

### 1.3 Pseudoboehmita

Los oxihidróxidos de aluminio con fórmula general:  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  donde  $1 < x < 2$ , son componentes cristalinos que reciben el nombre de boehmita; sin embargo cuando estos componentes presentan mala o poca cristalinidad son llamados pseudoboehmita, la cual, bajo tratamientos térmicos sufre transformaciones estructurales similares a las de la boehmita <sup>[6]</sup>. Así la pseudoboehmita es un precursor común para las alúminas de transición y  $\alpha$ -alúmina. Las dispersiones coloidales de partículas de boehmita con una estrecha distribución de tamaño de partícula, tienen algunas aplicaciones en adsorbentes, catalizadores y en la producción de polvos de alúmina, control de polución, microelectrónicas y tecnología de separación.

#### 1.3.1 Etapas de transformación de la pseudoboehmita

La pseudoboehmita sufre varias transiciones de fase cuando es sometida a un tratamiento térmico (como se observa en Figura 1.2).



**Figura 1. 2.** Secuencia de transformación de Pseudoboehmita a  $\alpha$ -alúmina

La transformación de pseudoboehmita a  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toma lugar a  $\sim 450^\circ \text{C}$  para formar una espinela metaestable con los átomos de oxígeno en empaquetamiento cúbico y los iones de aluminio en ambas coordinaciones tetraédricas y octaédricas. Dicha transformación, toma lugar con la deshidratación y cambio de la densidad del cristal de  $3.01$  a  $3.2 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente. La transformación de alúminas de transición entre  $\gamma$ -,  $\delta$ - y  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se describe como un incremento más ordenado de la subred de aluminio para producir un intermedio entre la estructura defecto de espinela y corindón; hasta que la densidad teórica incrementa hasta  $3.56 \text{ g/cm}^3$ , para la  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La transformación de  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por el proceso químico-húmedo (sol-gel), envuelve un proceso reconstructivo muy significativo en la subred de oxígeno del empaquetamiento cúbico a empaquetamiento hexagonal compacto, donde generalmente se requieren temperaturas alrededor de  $\sim 1200^\circ \text{C}$  para una transformación final a la fase termodinámicamente estable del corindón, además ocurre un encogimiento adicional para  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una densidad teórica final de  $3.986 \text{ g/cm}^3$ ; por lo tanto, se requiere de una considerable barrera de activación para poder sobre llevar a cabo dicha transformación [7]. Por lo tanto, las fuerzas térmicas motrices resultan significativas, ya que conducen al crecimiento de grano del material, una rápida sinterización y redistribución de porosidad dentro del material transformado. Como resultado, se tiene una microestructura de la  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  que consiste de una estructura porosa interconectada o de tipo vermicular, además, en algunos estudios de sinterización de geles de boehmita sin siembra, se ha mostrado que se requiere de temperaturas de sinterización de hasta  $\sim 1600^\circ \text{C}$  o mayores para obtener una densificación total [7].

### 1.3.2 Obtención de pseudoboehmita

El método más empleado industrialmente para la síntesis de hidróxidos de aluminio de pseudoboehmita es una precipitación periódica (co-precipitación) de soluciones de aluminato

de sodio con ácido o de soluciones de sales de aluminio (nitratos, sulfatos) con un álcali (NaOH, NaH<sub>4</sub>OH) <sup>[8]</sup>. Las condiciones de precipitación como el pH, temperatura y tiempo, determinan las propiedades del hidróxido, así como la dispersión, estructura porosa etc.

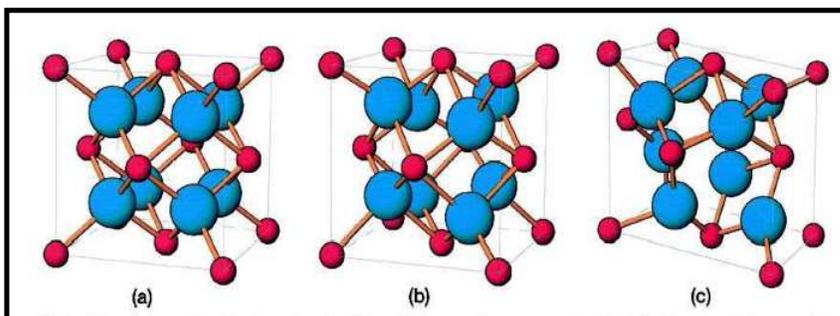
#### **1.4 Zirconia**

El zirconio (del árabe “zargun”, que significa “color dorado”), en estado puro existe en dos formas: cristalina, un metal blando, blanco y dúctil; y amorfa, un polvo negro-azulado. Es uno de los elementos más abundantes, ocupa el lugar 18 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, es muy reactivo químicamente y sólo se halla combinado. En la mayor parte de las reacciones se enlaza preferentemente con oxígeno que sobre otros elementos, encontrándose en la corteza terrestre sólo como el óxido ZrO<sub>2</sub>, baddeleyita, o como parte de los complejos de óxido, como el zircón, la elpidita, la eudialita, etc. Sin embargo, de los casi 20 minerales con contenido de zirconio, sólo dos tienen importancia comercial: zircón y baddeleyita.

##### **1.4.1 Estructura cristalina de la zirconia**

La estructura de la zirconia, corresponde a un óxido de zirconio, se puede presentar en tres diferentes formas polimórficas; monoclinica, tetragonal y cúbica. La estequiometría de este óxido es MX<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub>) y tiene un empaquetamiento aniónico cúbico primitivo. Las coordinaciones para M y X son 8 y 4, respectivamente. Además, presenta una estructura tipo fluorita, donde se forman huecos tetraédricos ocupados completamente por los cationes <sup>[9]</sup>.

La zirconia presenta el fenómeno de polimorfismo (Figura 1.3). Las formas polimórficas de la zirconia son: la monoclinica, tetragonal, cúbica, y también se reporta la existencia de una fase ortorrómbica a una presión muy elevada. A continuación, se describen las características principales de cada una de las fases de la zirconia.



**Figura 1. 3.** Estructuras cristalinas de la zirconia <sup>[10]</sup>; a) Cúbica; b) Tetragonal; c) Monoclónica.

**Zirconia cúbica.** Esta fase existe desde 2370 °C hasta 2680 °C (temperatura de fusión) en la fase cúbica los iones  $Zr^{+4}$  presentan 8 uniones simétricas con iones oxígeno que están distribuidos en 2 tetraedros iguales (Figura 1.3a).

**Zirconia tetragonal.** Esta fase es estable a temperatura desde 1000°C hasta 2370 °C. El arreglo de esta estructura muestra iones de  $Zr^{+4}$  coordinados con 8 iones oxígeno, presentando distorsión en la estructura debido a que 4 oxígenos se encuentran en la forma de un tetraedro achatado y los otros 4 de la manera de un tetraedro alargado (Figura 1.3b).

**Zirconia monoclónica.** Esta fase es estable a temperatura ambiente y hasta temperaturas cercanas a 1000°, y presenta el arreglo de iones  $Zr^{+4}$  en coordinación con 7 iones de oxígeno que conforman dos planos, uno de los cuales presenta una forma muy parecida a un tetraedro con un ángulo de 143.3 °C y la estructura de los iones de oxígeno no es plana sino que hay una distorsión (Figura 1.3c).

#### 1.4.2 Estabilización de la zirconia

La transición m-ZrO<sub>2</sub> (zirconia monoclónica) a t-ZrO<sub>2</sub> (zirconia tetragonal) involucra un gran cambio de volumen. Esta transformación se debe evitar para poder usar la zirconia como un material cerámico. La adición de óxidos estabilizadores a la zirconia: CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y tierras raras, como el Ce, Tb, Dy y Ho así como el aluminio y Sc, modifican sensiblemente su microestructura, modificando sus propiedades mecánicas y térmicas conduciendo a la formación de una solución cúbica o tetragonal que es metaestable a temperatura ambiente, lo

que permite preparar zirconia estabilizada con un mayor valor agregado por su resistencia a la fractura, a la tensión y mayor dureza. La fórmula química general del sistema de la zirconia estabilizada es:  $ZrO_2-RO$  o  $Zr-R_2O_3$ , donde R es un metal. La zirconia se puede estabilizar total o parcialmente dependiendo de la cantidad de óxido estabilizante, obteniéndose así distintos tipos de zirconias como se muestra en la tabla I.5.

**Tabla I. 5** Tipos de Zirconia estabilizada <sup>[11]</sup>.

MATERIAL	ABREVIATURA
Tetragonal Zirconia Polycrystals (Zirconia tetragonal policristalina)	TZP
Partially stabilised Zirconia (Zirconia parcialmente estabilizada)	PSZ
Fully Stabilised Zirconia (Zirconia totalmente estabilizada)	FSZ
Transformation Toughened Ceramics (Cerámicos reforzados por transformación)	TTC
Zirconia Toughened Alumina (Alúmina reforzada con zirconia)	ZTA
Transformation Toughened Zirconia (Zirconia reforzada por transformación)	TTZ

Garvie <sup>[12]</sup>, propuso que, de acuerdo con factores que controlan el intervalo de solubilidad en los sistemas aliados (Hume-Rothery), el óxido estabilizador utilizado debía de contener un catión, con un radio iónico del mismo orden de magnitud que el ion  $Zr^{+4}$ , ser soluble en la zirconia y presentar la fase cúbica como fase estable.

La zirconia estabilizada con Itria ( $Y_2O_3$ ) forma el compuesto YSZ (zirconia estabilizada con Itria), el cual, es utilizado como dopante de la alúmina para formar una solución sólida. Dependiendo de la cantidad de dopante se podrá constituir una sola fase, que puede ser tetragonal, cúbica, o bien, quedara parcialmente estabilizada si la cantidad de dopante adicionada es insuficiente para mantener toda la estructura en la fase tetragonal o cúbica. Para

dopar un material es necesario que el agente dopante no reaccione químicamente con el material donde es adicionado. El dopante o soluto debe formar una solución sólida pero nunca reaccionar químicamente.

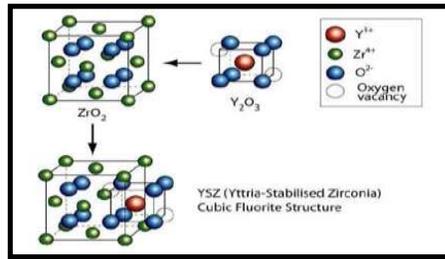
Se ha encontrado, que generalmente una zirconia totalmente estabilizada en fase cúbica tiene mejores propiedades mecánicas <sup>[13]</sup>, y que las propiedades de la zirconia parcialmente estabilizada varían de acuerdo al grado y proporción de fases presentes. De esta forma, los materiales cerámicos de zirconia tomaron un gran interés para los investigadores, ya que, dependiendo de los factores mencionados, se puede diseñar la estructura de las fases resultantes, lo cual, ayuda a predecir las propiedades finales del producto y, por lo tanto, del tipo de aplicación particular para la cual es adecuada el producto. En la tabla I.6, se muestran algunas de las propiedades más importantes de algunos los tipos de zirconias mencionados en la tabla I.5. La zirconia es, por tanto, uno de los materiales en los que puede ser aplicado el concepto de diseño de materiales, de acuerdo al proceso de obtención y control de la microestructura.

**Tabla I. 6.** Propiedades de las Zirconias estabilizadas de mayor importancia <sup>[11]</sup>.

Propiedad	Y-TZP	Ce-TZP	ZTA	Mg-PSZ
Densidad (gcm-3)	6.05	6.15	4.15	5.75
Dureza (HV)	1350	900	1600	1020
Resistencia a la flexión (MPa)	1000	350	500	800
Resistencia a compresión (MPa)	2000	/	/	2000
Módulo de Young (GPa)	205	215	380	205
Relación de Poisson	0.3	/	/	0.23
Tenacidad a la fractura (Mpa <sup>m</sup> -1/2)	9.5	15-20	4-5	8-15
Coef. de Expansión térmica (x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	10	8	8	10

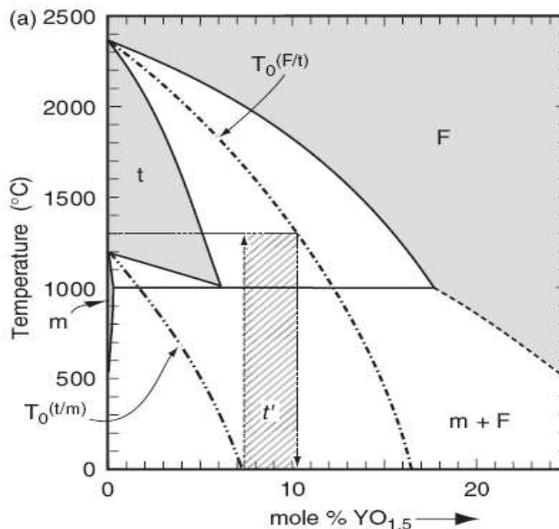
### 1.4.3 Zirconia estabilizada con Itria (YSZ)

La secuencia de transformación que se sigue para la obtención de la YSZ se muestra en la Figura 1.4.



**Figura 1. 4.** Secuencia de formación de la estructura cristalina YSZ (Zirconia estabilizada con itria).

El diagrama de fases para la zirconia y oxido de Itrio (Figura 1.5), establece las fases puras o mezclas que se encuentran presentes según la variación de composición y temperatura a la que se encuentre sometido el sistema. Para esta investigación, será de vital importancia la fase conocida como tetragonal no transformable o tetragonal prima, que se presenta al adicionar porcentajes molares de  $YO_{1.5}$  entre el 7% y 10%. En esta composición, se logra la estabilización de la zirconia en su fase tetragonal, mediante una solución sólida sustitucional que se forma cuando los átomos de itrio sustituyen los de zirconio y distorsionan la celda tetragonal, provocando la retención de la estructura, inhibiendo la transformación característica tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica.



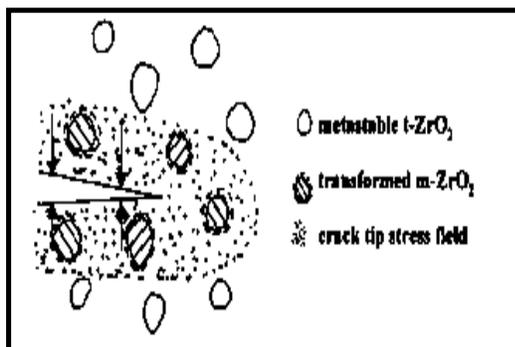
**Figura 1. 5.** Diagrama de fases  $ZrO_2 - YO_{1.5}$ .

### 1.5 Mecanismos de reforzamiento de Zirconia estabilizada con itria

Los mecanismos de reforzamiento en cerámicos pueden clasificarse en dos categorías: uno involucra una **zona de proceso** alrededor de la punta de la fractura y el otro está asociado con **fracturas enlazadas por los refuerzos** (fibras, partículas, etc.) <sup>[14]</sup>. El mecanismo de zona de proceso considera incrementar intrínsecamente la tenacidad; ejemplos importantes de esto son el endurecimiento por transformación <sup>[15]</sup> y microfracturas en materiales de base  $ZrO_2$ . El segundo mecanismo es empleado para reforzar compósitos de matriz cerámica. Investigaciones recientes han demostrado que la tenacidad a la fractura influye significativamente en la fricción y propiedades de desgaste de materiales estabilizados con itria <sup>[16]</sup>.

#### 1.5.1 Endurecimiento por transformación

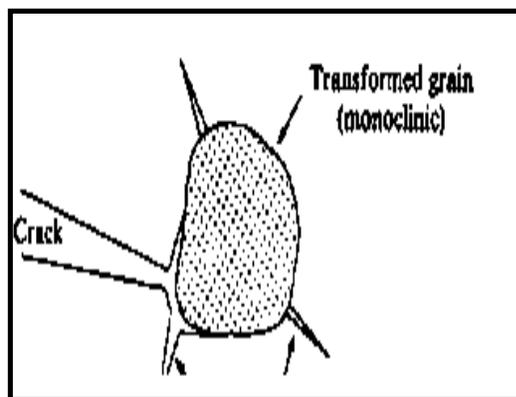
El endurecimiento por transformación ocurre cuando la fase metaestable  $t-ZrO_2$  (tetragonal) se transforma a la fase  $m-ZrO_2$  (monoclínica) en el campo de esfuerzo alrededor de la propagación de la fractura. La expansión de volumen (4-5%) característico de la transformación  $t \rightarrow m$  (tetragonal  $\rightarrow$  monoclínica) introduce un esfuerzo compresivo neto en la **zona de proceso** alrededor de la punta de la fractura <sup>[17]</sup>. Esto reduce la intensidad del esfuerzo local en la punta de la fractura y por lo tanto, la fuerza motriz para la propagación de la fractura, y así incrementando la tenacidad del material (Figura 1.6).



**Figura 1. 6.** Esquema de la transformación de fase por inducción de esfuerzos de partículas de zirconia tetragonal.

### 1.5.2 Endurecimiento por microfracturas

El mecanismo de reforzamiento por microfracturas (ver Figura 1.7) surge de la energía disipada por microfracturas que crecen en la punta de la fractura principal. Este mecanismo de reforzamiento puede ser iniciado con la presencia de un esfuerzo residual asociado con la transformación tetragonal a monoclinica. La deformación de corte que está involucrada en la transformación tipo martensítica de  $t\text{-ZrO}_2$  es liberada y/o acomodada en la forma de microfracturas preferencialmente nucleadas en las fronteras de grano de la  $m\text{-ZrO}_2$  transformada <sup>[19]</sup>.

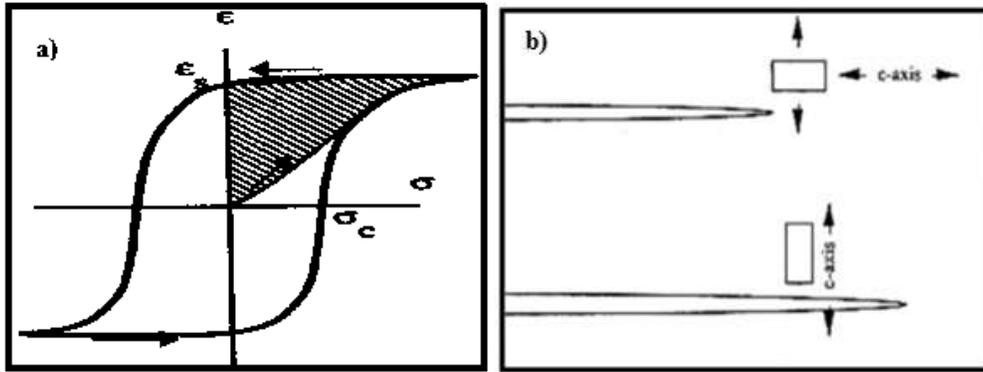


**Figura 1. 7.** Ilustración esquemática del reforzamiento por microfracturas inducido en cerámicos de zirconia <sup>[20]</sup>.

### 1.5.3 Reforzamiento ferroelástico

Recientemente, el cambio de dominio ferroelástico ha sido reconocido como un mecanismo de reforzamiento adicional en cerámicos de zirconia con la fase  $t'\text{-ZrO}_2$  <sup>[21-22]</sup> (fase tetragonal prima). El reforzamiento por ferroelasticidad difiere de la transformación por inducción de esfuerzo, en que no hay cambio en la estructura cristalina, sino una reorientación de los dominios ferroelásticos (Figura 1.8a). Sometidos a esfuerzo, estos dominios pueden reorientar la dirección de sus ejes  $c$  para acomodar o distribuir mejor la tensión generada. La presencia de una tensión permanente y su conmutabilidad da entrada a un ciclo de histéresis tensión-deformación (Figura 1.8b). El área del ciclo de histéresis representa la energía mecánica

disipada en un ciclo sencillo. Esta energía disipada reducirá el esfuerzo en la punta de la fractura efectivamente reforzando la microestructura <sup>[19]</sup>.



**Figura 1. 8.** a) Ciclo de histéresis tensión-deformación, b) ocurrencia de reorientación de los dominios ferroelásticos.

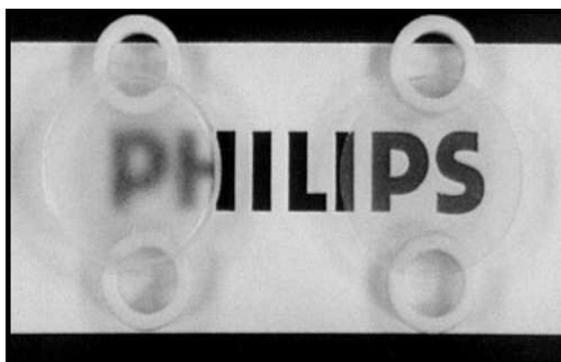
## 1.6 Transparencia de alúmina y zirconia

### 1.6.1 Alúmina transparente

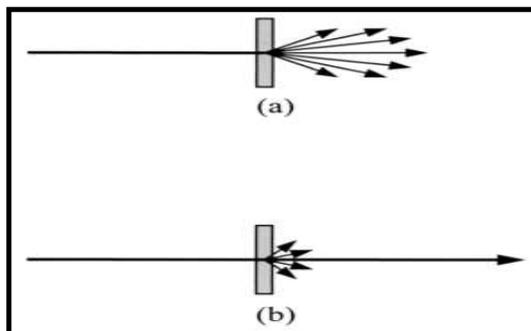
La alúmina translúcida policristalina es usada como un material de transmisión de luz en altas temperaturas y ambientes corrosivos, así como sistemas de altas presiones. Existen muchas razones posibles para el fenómeno de translucidez de la alúmina policristalina, como la dispersión de luz por fronteras de grano, poros, inclusiones de una segunda fase y rugosidad superficial. Sin embargo, la dispersión por rugosidad y por inclusiones, puede ser eliminada con un buen pulido de la muestra, así como el uso de materiales de alta pureza, dejando así a las fronteras de grano y poros remanentes como los principales motivos de dispersión de la luz <sup>[5]</sup>.

A pesar de que es claro que una baja porosidad, es un requisito implícito para obtener elevada transmisión de la luz, para minimizar el efecto de la dispersión causada por poros, una gran variedad de ideas con respecto al rol de las fronteras de grano pueden ser encontradas en la literatura <sup>[23]</sup>. Generalmente es considerado que las fronteras de grano causan una cierta cantidad de dispersión de luz, esto debido a la birrefringencia de la alúmina.

Los materiales policristalinos con una estructura cristalina cúbica (no birrefringentes), tales como  $Y_2O_3$  o  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), pueden ser perfectamente transparentes cuando son procesados apropiadamente. Esto significa que la transmisión de luz de los policristales de alúmina debería de incrementar con el tamaño de grano, ya que un tamaño de grano mayor implica menos fronteras de grano. Por otra parte, se ha encontrado que la transmisión en línea de policristales incrementa significativamente con tamaños de grano menores (Figura 1.9 y 1.10). La transparencia de alúmina policristalina de grano fino se explica por un tamaño de poro mucho más pequeño, ya que el rayo de luz alcanza a pasar a través de la muestra sin tocar ningún poro <sup>[5]</sup>.



**Figura 1.9.** Alúmina policristalina translúcida (izquierda) y transparente (derecha).



**Figura 1.10.** Ilustración del fenómeno de transmisión de luz de (a) alúmina policristalina con tamaño de grano grande (translúcida) (b) alúmina policristalina de grano fino (transparente)

### 1.6.2 Zirconia transparente

Los cerámicos monocristalinos y policristalinos son los materiales de elección para aplicaciones de alta temperatura, liderando importantes aplicaciones como materiales para laser, ventanas infrarojas y armaduras transparentes. La zirconias parcial y totalmente estabilizadas son algunos de los materiales cerámicos más estudiados debido a que tienen propiedades mecánicas y funcionales excepcionales. Recientemente se ha descubierto que tamaños de grano nanocristalino podrían mejorar la transmitancia de luz y propiedades mecánicas, produciendo una nueva clase de materiales polifuncionales<sup>[23]</sup>.

Los cerámicos monocristalinos, (como el zafiro y rubí), son tal vez los cerámicos transparentes más comunes. Sin embargo, los cerámicos policristalinos tienden a ser más versátiles y económicos que sus contrapartes, los monocristales, y además, exhiben propiedades mecánicas superiores. El densificar materiales a partir de polvos, proporciona un método para producir formas netas según sea requerido. Los materiales policristalinos ópticamente translucidos, han recibido atención desde que se demostró que la alúmina policristalina puede ser sintetizada para ser translúcida.

En su forma monocristalina, la zirconia estabilizada en fase cúbica es transparente y es usada en joyería, pero la transparencia no ha sido lograda en materiales policristalinos en volumen. Adicionalmente, a las propiedades mecánicas favorables, la zirconia tiene propiedades funcionales de gran interés, particularmente en el caso de una estabilización total. Es bien sabido que la zirconia estabilizada totalmente tiene una conductividad térmica muy baja, haciéndolo probablemente el material de mayor importancia para la construcción de barreras térmicas<sup>[11]</sup>.

La transparencia acoplada con excelentes propiedades mecánicas y propiedades térmicas podría producir materiales polifuncionales extremadamente útiles, aplicables en sistemas de alta temperatura, así como en temperaturas dentro de un régimen criogénico.

Técnicas novedosas de consolidación de polvos, como corriente eléctrica asistida, se están convirtiendo en las técnicas más exitosas para producir materiales totalmente densos en volumen, con tamaños de cristal en el rango nanocristalino. Lo novedoso de este tipo de técnicas recae en la aplicación simultánea de altas densidades de corriente y presiones, en

adición a los parámetros tradicionales de procesamiento como temperatura y tiempo. La corriente eléctrica sirve como el medio de calentamiento (Calentamiento Joule) en *Current activated pressure assisted densification* (CAPAD) [23].

### **1.7 Materiales Compósitos**

Los materiales compósitos, son materiales de origen natural o creados ingenierilmente que contienen en su estructura dos o más fases diferentes.

Los compósitos están constituidos por dos categorías básicas: matriz y refuerzo. Al menos una porción de cada uno es requerido para formar un material compósito. El material matriz rodea y soporta a los materiales de refuerzo manteniendo sus posiciones relativas. Los refuerzos aportan sus propiedades mecánicas y físicas para mejorar las propiedades del material matriz. Gracias al reforzamiento se pueden producir materiales con propiedades difíciles de generar individualmente [13].

#### **1.7.1 Compósitos Alúmina-zirconia**

Debido a su elevada dureza, resistencia al desgaste y relativamente buena tenacidad a la fractura, los compósitos alúmina-zirconia han sido ampliamente utilizados para una gran variedad de aplicaciones, como herramientas de corte, implantes biomédicos y distintas piezas estructurales. Especialmente, en aplicaciones ortopédicas, estos materiales exhiben una resistencia a fracturarse mayor que la alúmina y son menos sensibles al añejamiento que la zirconia [24-25].

### **1.8 Procesamiento de polvos por Sol-gel**

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión [26]. El método sol-gel es una ruta química, que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). Al solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua

residual <sup>[27]</sup>. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tiene solvente y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se obtiene el material en forma de monolito o de película delgada.

*Un sol:* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido; la agregación de estas partículas permite el crecimiento de agregados producto de la condensación del sol, lo que conduce a la formación de un gel.

*Un gel:* es un sistema coloidal en el cual una red porosa de nanopartículas interconectadas abarca el espacio del volumen de un medio líquido. En general, los geles son aparentemente sólidos. Así un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrando una fase líquida continua, ambos de dimensiones coloidales <sup>[28]</sup>.

### **1.8.1 Etapas del proceso sol-gel**

El proceso de síntesis vía sol-gel se puede dividir en varias etapas fundamentales que son:

*Preparación del sol:* Existen dos vías básicas para obtener un sol; sistemas acuosos y los sistemas no acuosos (contienen solventes en vez de agua). En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos, hidróxidos y sales tanto orgánicas como inorgánicas. En los sistemas no orgánicos se obtienen a partir de compuestos organometálicos disueltos en un solvente orgánico, que generalmente, es un alcohol o agua.

*Gelación:* Cuando una solución pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico. El cuadro más simple de gelación es el crecimiento de clústers por condensación o por agregación de partículas, hasta que estos topan o chocan; después se forman uniones entre los clústers para producir un solo clúster gigante llamado gel. Al momento que el gel se forma, algún clúster podría estar presente en la fase sol, enredado, pero no atado al clúster expandido; progresivamente con el tiempo es conectado a la red y la rigidez del gel se incrementará. De acuerdo a esto, el gel aparece cuando la última unión o enlace está formado entre dos grandes clústers para crear el clúster final expandido. Este enlace no es diferente de los otros innumerables que lo forman antes y después del punto de gelación, excepto que es responsable de la elasticidad creando una red sólida continua, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad,

el proceso de gelación puede acelerarse mediante el uso de calor, agitación y por la adición de un electrolito al medio.

*Envejecimiento:* El envejecimiento de una solución permite la reorganización de la estructura por disolución y re-precipitación, resultando en un producto cristalino o amorfo; por lo tanto, involucra un proceso de cambio después de la gelación que es caracterizado como:

- a) Polimerización: este proceso aumenta la interconexión del esqueleto sólido, en consecuencia, aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido.
- b) Maduración: este proceso se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de la solubilidad entre partículas y es influenciada por los factores que afectan la solubilidad, como temperatura, pH, concentración y tipo de solvente.
- c) Transformación de fase: en todo el proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fases además de la sinéresis (contracción del esqueleto sólido de gel, acompañada de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros), por ejemplo, la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir cristalización de sales utilizadas en los sistemas multicomponentes.
- d) Secado y tratamiento térmico: El secado es la separación de fase líquida que constituye la mayor parte (70-90%) del volumen del gel húmedo y cuando esta se evapora se observa una contracción acompañada de endurecimiento del gel.

### **1.9 Sinterización**

La Sinterización es un tratamiento térmico realizado para generar una unión entre las partículas de una estructura predominantemente sólida a través de distintos eventos de transporte de masa que ocurren a escala atómica. El enlazamiento producido conduce a un incremento de las propiedades mecánicas del material y una disminución de la energía del sistema <sup>[29]</sup>.

La sinterización está basada en el enlazamiento o unión de partículas, mediante el cual es posible producir materiales resistentes y de formas útiles para un sin fin de aplicaciones en los diferentes campos de la ciencia, la industria y la vida diaria. Materiales biocompatibles utilizados en el campo de la medicina, herramientas de corte, medios de molienda, barreras

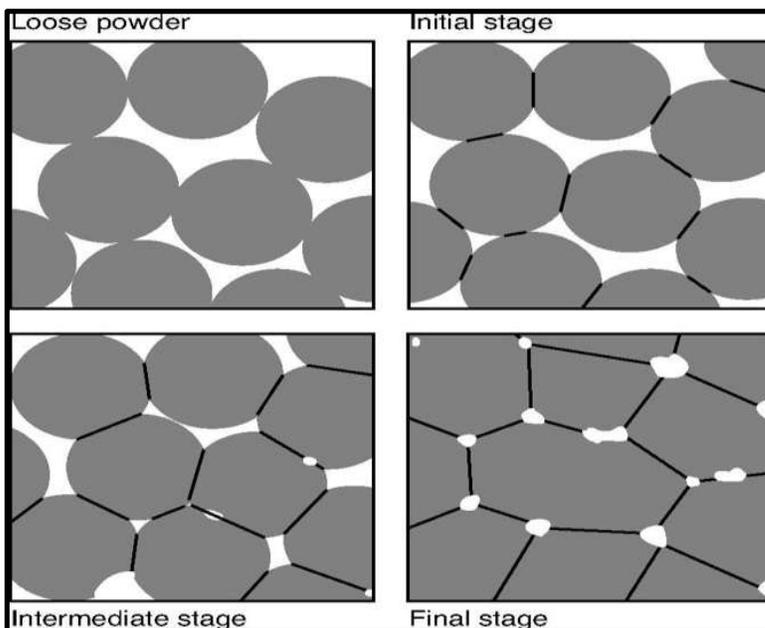
térmicas de alta durabilidad y materiales con aplicaciones en sistemas de láser, son algunos ejemplos de materiales que pueden ser producidos a través de este proceso

La sinterización es irreversible, ya que las partículas vencen su energía superficial asociada con partículas pequeñas, para construir enlaces entre estas. Antes de sinterizar, las partículas se desplazan con facilidad, mientras que después de la sinterización las partículas se encuentran enlazadas a un cuerpo sólido. Desde el punto de vista de la termodinámica el enlazamiento por efecto de sinterización es conducido por la reducción de la energía superficial. Las partículas pequeñas tienen más energía superficial y se sinterizan a mayor velocidad que las partículas grandes. El movimiento atómico aumenta con la temperatura, por lo tanto, el proceso de sinterización es acelerado por altas temperaturas.

### **1.9.1 Etapas de la Sinterización**

1. Durante la etapa inicial las partículas comienzan a adherirse y formar cuellos entre ellas, los cuales van creciendo progresivamente. Al final de esta etapa las fronteras de grano están establecidas y el crecimiento de grano comienza a ocurrir. Sólo se presenta un pequeño porcentaje de encogimiento.
2. En la etapa intermedia corresponde a la esferonización de poros y el mayor crecimiento de grano. Durante esta etapa los poros permanecen interconectados, por lo tanto, el componente no es hermético.
3. Por último, los poros colapsan en esferas cerradas, provocando un impedimento para el crecimiento de grano. Usualmente la etapa final de sinterización comienza cuando la densidad del material es mayor al 92%. A lo largo de las tres etapas, los átomos se mueven por diferentes mecanismos de transporte para crear los cambios en la microestructura, incluyendo difusión superficial y de fronteras de grano <sup>[29]</sup>.

En la Figura 1.11 se muestra un esquema de las etapas que componen el proceso de sinterización, comenzando con el polvo inicial que se encuentra como partículas libres hasta la etapa final de la sinterización donde se obtiene un producto sólido y altamente denso.



**Figura 1. 11.** Esquema de las etapas de sinterización <sup>[29]</sup>.

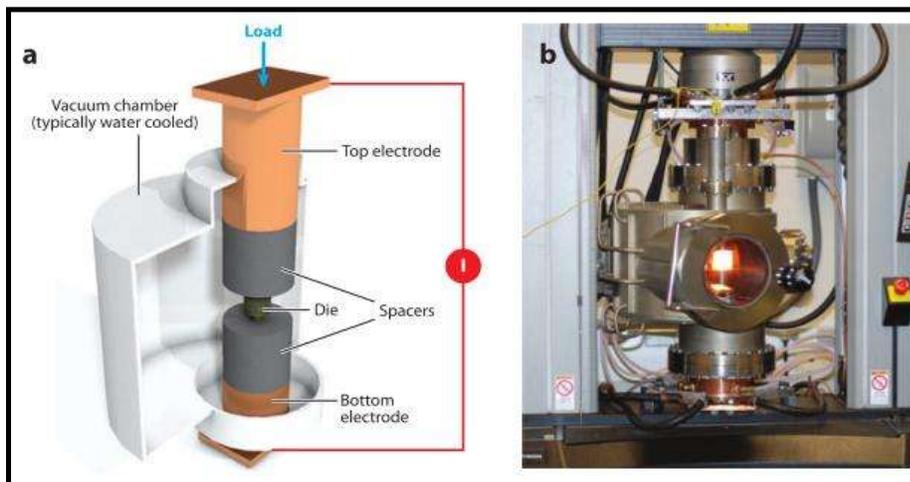
### 1.10 CAPAD (Current activated pressure assisted densification)

Los beneficios de usar corriente eléctrica y presión mecánica para la densificación de polvos han sido conocidos por décadas. Recientemente, ha resurgido a nivel mundial el interés en la densificación activada por corriente y asistida por presión (CAPAD: current activated pressure assisted densification) conducido principalmente por dos motivos: la eficiencia del proceso y los materiales únicos que pueden ser fabricados a través de esta técnica. La utilización de esta técnica permite la consolidación de polvos a densidad total más rápido y a más bajas temperaturas que por los métodos tradicionales. Por ejemplo, un experimento típico a través de CAPAD dura aproximadamente 20 min desde el inicio hasta el final, en contraste con los métodos convencionales que requieren de largos tiempos de procesamiento en el rango de horas. Otro factor importante que motiva la utilización de esta tecnología es que los beneficios van más allá de la eficiencia, ofreciendo una plataforma para producir materiales que son extremadamente difíciles de producir por otros métodos <sup>[30]</sup>.

A través de los años, los métodos de densificación activados por corriente han sido comúnmente clasificados como *spark plasma sintering* (SPS), *field-assisted sintering technique* (FAST), y *pulsed electric-current sintering* (PECS), entre otros. A pesar de los diferentes nombres que se han asignado para esta técnica, existe una unificación en cuanto al tema de que la aplicación de corriente eléctrica junto con la aplicación de cargas son empleadas simultáneamente<sup>[30]</sup>.

### 1.10.1 El equipo CAPAD

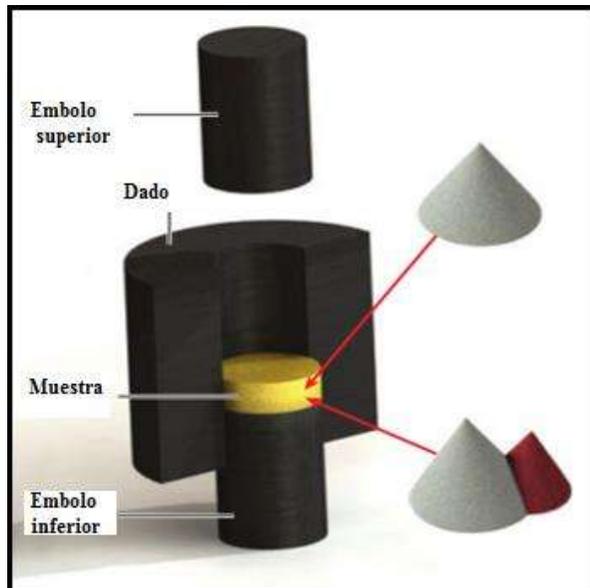
La figura 1.12a es un esquema que muestra los principales componentes de un sistema CAPAD. Un sistema típico consiste en una cámara de vacío, electrodos para liberación de corriente y carga, y una fuente de poder capaz de liberar altos flujos de corriente eléctrica a relativamente bajos voltajes. La Figura 1.12b muestra el aparato CAPAD durante un experimento de densificación, el dado que es visible a través de la ventanilla de entrada se encuentra a una temperatura de aproximadamente 1200 °C. La capacidad de corriente de unidades convencionales está en el rango entre los 1000 A y 10,000 A para un voltaje máximo entre 10 y 15 Volts. Las capacidades de carga van desde 50 kN hasta 250 kN.



**Figura 1. 12.** a) Principales componentes de un aparato CAPAD (Current activated pressure assisted densification). b) Fotografía de un aparato CAPAD durante un experimento.

Las muestras en forma de polvo son densificadas en el interior de un dado de grafito que es colocado en medio de dos electrodos. La Figura 1.13 muestra el sistema del dado y el polvo.

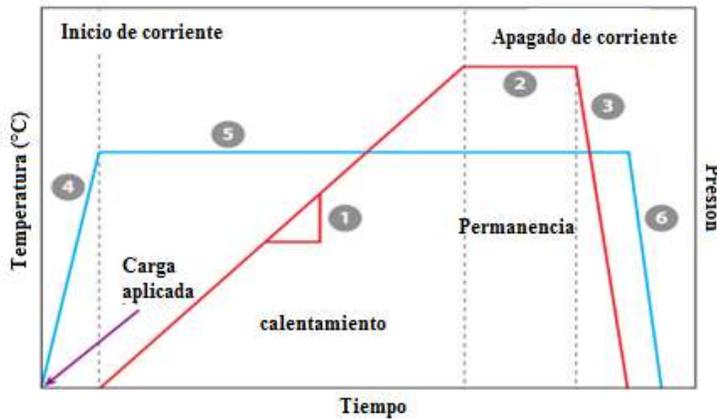
El material más común para los dados y los émbolos es grafito de alta pureza y alta densidad porque tiene excelente resistencia mecánica hasta elevadas temperaturas, así como elevada conductividad térmica y eléctrica.



**Figura 1. 13.**Esquema de un dado de grafito (die), émbolos (plungers), y polvo.

### 1.10.2 Efecto de los parámetros

La versatilidad y control de los parámetros de procesamiento, lo hacen capaz de ofrecer una gran cantidad de ventajas sobre los métodos convencionales. La Figura 1.14 muestra esquemáticamente un experimento típico. Los parámetros de proceso definidos por el usuario son la velocidad de calentamiento, temperatura máxima de calentamiento a la cual permanecerá la muestra por el tiempo especificado, velocidad de enfriamiento, velocidad de aplicación de carga, y velocidad de liberación de carga. Los valores típicos de la velocidad de calentamiento van de 100°C/min a 600°C/min y presiones de 30 a 150 MPa.



**Figura 1. 14.** Esquema de un experimento típico que ilustra los seis principales parámetros de procesamiento

### 1.10.3 Efecto de la temperatura

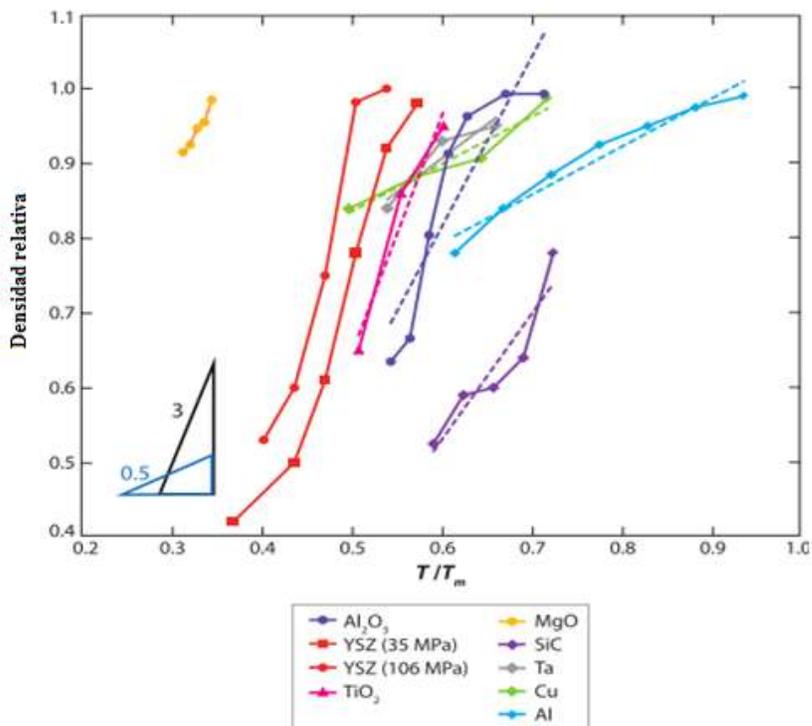
La densificación de polvos requiere transferencia de masa y por lo tanto, se espera que sea dependiente de la temperatura. Todo el calentamiento en CAPAD proviene del flujo de corriente en forma de calor generado por resistencia (calentamiento joule) con una velocidad de generación de calor volumétrica,  $q$ , dado por la ecuación

$$q=JE$$

donde  $J$  es la densidad de corriente y  $E$  es el campo eléctrico. Además, se espera que la corriente tenga importantes beneficios no térmicos. La Figura 1.15 muestra la densidad relativa de un amplio número de materiales correspondientes a varios estudios <sup>[31-32]</sup> graficado en función de la temperatura homologa (Temperatura de procesamiento/Temperatura de fusión). El grafico compila datos para metales, óxidos y  $Y_2O_3-ZrO_2$ .

La tendencia esperada es que la densidad incremente conforme la temperatura incrementa, ya que la sinterización es un proceso activado por la temperatura. Los datos indican que la mayoría de los materiales alcanzan densidad completa a 0.5-0.8 de su temperatura homóloga. Las líneas punteadas corresponden a un ajuste realizado matemáticamente. A pesar de que los puntos de fusión encontrados en cada clase de material son muy distintos, las pendientes

parecidas de las clases de materiales sugieren una dependencia similar con la temperatura de procesamiento.

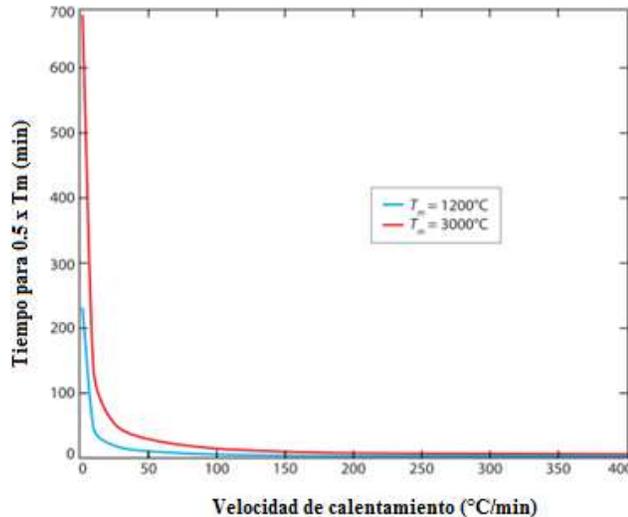


**Figura 1. 15.** El efecto de la temperatura de procesamiento normalizada sobre la densidad para una variedad de materiales. Los cerámicos tienen pendientes similares (~3), así como los metales (~0.5).

#### 1.10.4 Efecto de la velocidad de calentamiento

Como se mencionó anteriormente, una de las ventajas de CAPAD, es el corto tiempo de procesamiento. Los tiempos tan cortos son debidos principalmente a las elevadas velocidades de calentamiento. EL rango típico de velocidades de calentamiento desarrollado en CAPAD se encuentra entre 100 °C/min y 600°C/min. La ventaja de un alto régimen de calentamiento se observa en la figura 16, la cual muestra una gráfica del tiempo que toma para llegar a la mitad del punto de fusión ( $.5 \times T_m$ ) contra la velocidad de calentamiento para materiales hipotéticos

con  $T_m = 1000^\circ\text{C}$  y  $3000^\circ\text{C}$ . La importancia de alcanzar  $T = 0.5 \times T_m$  puede ser apreciada en la figura 1.16, ya que la mayoría de los materiales requieren al menos esta temperatura para alcanzar una densidad total.

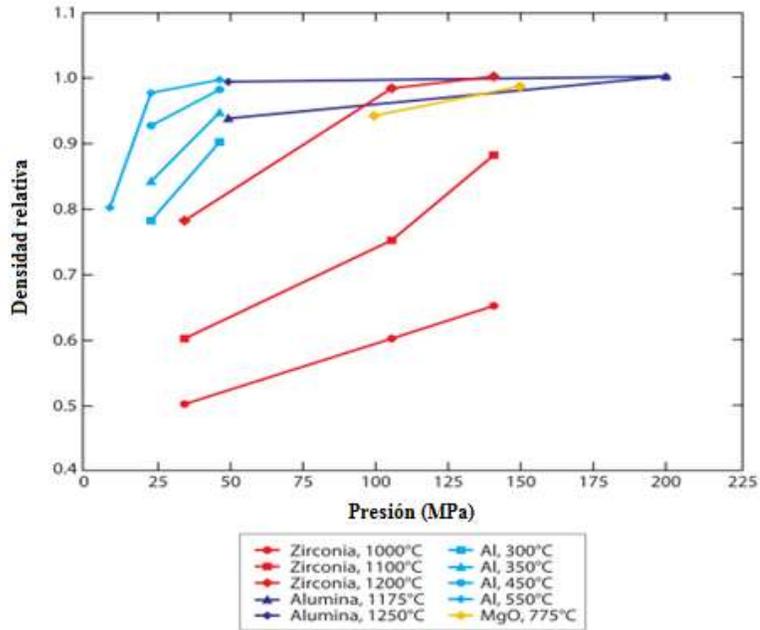


**Figura 1.16.** Efecto del régimen de calentamiento en el tiempo para alcanzar el  $.5 \times T_m$  de materiales hipotéticos con temperaturas de fusión ( $T_m$ ) de  $1200^\circ\text{C}$  y  $3000^\circ\text{C}$ .

### 1.10.5 Efecto de la Presión

La temperatura juega un rol dominante y es el parámetro de procesamiento más importante en CAPAD. Sin embargo, la presión puede también ser un factor importante que inflencie la fuerza motriz de sinterización o que introduzca otros mecanismos de densificación, como deslizamiento de partículas y reordenamiento. En la figura 1.17 se hace una compilación de los efectos de la presión para un metal (Al) y para cerámicos (YSZ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y magnesia). Similarmente al efecto de la temperatura, los datos en la figura 1.17 corresponden a densificación pura (sin cambio de fase) en el tradicional dado de grafito. Un incremento de casi 30% en la densidad teórica es observado para la  $\text{ZrO}_2$  cuando la presión es incrementada de 35 MPa a 140 MPa a temperaturas intermedias. Sin embargo, los efectos parecen ser más significativos para Al que para los cerámicos (la pendiente de la curva es más pronunciada).

Esto es probablemente porque los metales son más sensibles a los mecanismos de deformación mecánica como la deformación plástica.



**Figura 1.17.** Densidad relativa contra presión para una variedad de materiales procesados a diferentes temperaturas.

## 1.11 Antecedentes

### 1.11.1 Procesamiento de materiales transparentes

S.R. Casolco et. al. <sup>[23]</sup> presentaron un método para introducir propiedades de transmitancia de luz para materiales cerámicos policristalinos tradicionalmente empleados en aplicaciones estructurales. Los polvos utilizados en este estudio fueron nanométricos; zirconia estabilizada con itria, 3% mol (3YSZ) y 8% mol (8YSZ), con tamaño de cristal de 50 nm. El polvo fue subsecuentemente procesado en dados de grafito con un diámetro interior de 19 mm. El dado en combinación con el polvo fueron sujetos a sinterización por la técnica CAPAD.

En la tabla II.1 se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los diferentes experimentos realizados a distintas condiciones de procesamiento.

**Tabla I.7.** Resumen de condiciones de procesamiento y propiedades.

Material	Condición de Procesamiento	Temperatura máxima (°C)	Tiempo (min)	Presión (Mpa)	Tamaño de Cristal	Densidad (%)	Transmitancia Óptica
8YSZ	PC1	1200	17	141	55	>99.9	Transparente
	PC2	1200	17	106	55	>99.5	Opaco
	PC3	1200	17	141	55	>99.9	Translucido
3YSZ	PC1	1200	17	141	55	>99.9	Translucido

En este trabajo se observó un cambio de color (de blanco a oscuro) que es atribuido a la deficiencia de oxígeno causada por el ambiente altamente reductor provocado por el grafito caliente. Por lo tanto, se cree que la diferencia de colores es causada por el exceso de vacancias de oxígeno en las muestras (Figura 1.18). También se sabe que la transmitancia de luz decrece significativamente debido a la reducción, y que las muestras transmiten significativamente longitudes de onda más bajas.

E. Penilla et. al. <sup>[40]</sup> reportaron un método para la síntesis y procesamiento de materiales policristalinos de YAG (yttrium aluminum garnet) y YAG dopado con Cerio fotolumincente a través de la técnica CAPAD. El proceso utiliza polvos comerciales de gama alúmina,  $Y_2O_3$  y

CeO<sub>2</sub> de tamaño nanométrico. Los polvos de tamaño nanométrico reaccionaron y densificaron simultáneamente a temperaturas entre 850°C y 1550°C a una máxima presión de 105 Mpa. Los resultados mostraron que la adición de Cerio retarda la cinética de sinterización. Densidades mayores al 99% fueron alcanzadas en el YAG puro y en el YAG con adiciones de Cerio. Las mediciones ópticas realizadas indicaron un buen grado de transparencia en ambos materiales en el grado visible, así como fotoluminiscencia en el compuesto.



**Figura 1.18.** Muestras de 8YSZ presentan coloración distinta debido a las vacancias presentes.

### 1.11.2 Alúmina transparente: Un modelo para la dispersión de luz

Rolf Apetz et. al. <sup>[5]</sup> trabajaron en un modelo para explicar los fenómenos de transmisión que se hacen presentes en materiales birrefringentes policristalinos de grano fino y completamente densos. Muestras de tamaño de grano grande y pequeño fueron preparadas. Las muestras de grano grande fueron preparadas por extrusión de un polvo de  $\alpha$ -alúmina con un tamaño de partícula promedio de 500 nm. Dependiendo de la temperatura de sinterización, el tamaño de grano estuvo entre de 15-62  $\mu$ m. Las muestras de tamaño de grano fino fueron preparadas por *pressure casting* usando un polvo de  $\alpha$ -alúmina con tamaño de partícula promedio de 150 nm. Ambas muestras fueron sinterizadas a 1250 °C por 2 hr para obtener porosidad cerrada, la cual fue obtenida a 95% de la densidad teórica. Finalmente, las muestras fueron sujetas a prensado

isostático en caliente a 1200° -1400°C y 200 MPa por 2 hr en una atmosfera de argón. Los tamaños de grano obtenidos fueron de 0.3 – 8 µm.

La transmitancia en línea fue medida en función del tamaño de grano, mostrando evidencia de que el grado de transparencia está ligado fuertemente con el tamaño de grano, incrementándose la transmisión de la luz conforme disminuye el tamaño promedio de cristal.

Otra manera en la que se evaluó el material, fue midiendo la transmitancia en línea con respecto de la longitud de onda. La transmitancia de la alúmina policristalina de grano fino con respecto a un rango de longitud de onda desde 400 hasta 2000 nm, observándose que la transmisión de luz aumenta simultáneamente con el aumento de longitud de onda hasta alcanzar un valor constante.

### **1.11.3 Densificación y propiedades mecánicas de compósitos**

Fancheng Meng et. al.<sup>[33]</sup> estudiaron compósitos alúmina-zirconia con tamaño de grano en el rango submicrónico. Los materiales fueron preparados por SPS (Spark Plasma Sintering) bajo una presión elevada. Polvo comercial de alúmina y zirconia fueron utilizados como los materiales iniciales. El efecto de la sinterización de polvos comerciales de tamaño pequeño sin un crecimiento de grano evidente fue investigado. La influencia del contenido de zirconia y la temperatura de sinterización en la microestructura y propiedades mecánicas de los compósitos fueron también investigadas. Dos concentraciones diferentes (5% y 10% en peso de ZrO<sub>2</sub>; denotados como AZ5 y AZ10) fueron mezclados mediante molienda húmeda de baja energía. Las temperaturas de sinterización fueron controladas a 1200 y 1400 °C por dos minutos bajo una presión de 100 MPa en una atmosfera de vacío, y una velocidad de calentamiento de 200°C/min.

Encontraron una variación de la densidad relativa en función de la temperatura, generando una tendencia aproximadamente lineal en el incremento de la densidad con la temperatura. También se observó que el aumento del contenido de zirconia acelera la cinética de densificación del material. También encontraron que el crecimiento de grano se activa con la temperatura. Además, el crecimiento de grano de la alúmina es disminuido fuertemente a mayor contenido de zirconia. La dureza Vickers de ambas muestras (AZ5 y AZ10) fue calculada con dos cargas diferentes, 1 kg y 5 kg. El comportamiento observado fue de un

incremento de la dureza con el aumento del contenido de zirconia, pero decreció con el aumento de carga. El valor máximo se alcanzó a una carga de 1 kg y 10% de zirconia, resultando en 20 GPa.

I. Akin et. al. realizaron trabajos con alúmina monolítica y alúmina reforzada con diferentes porcentajes en volumen de zirconia estabilizada con itria y  $\text{TiO}_2$ . La densificación de los materiales se llevó a cabo mediante la técnica Spark Plasma Sintering (SPS) a temperaturas de 1350 °C, 1460 °C y 1300 °C. Los resultados de esta investigación arrojaron que los compósitos alcanzaron densidades mayores al 99%. Por otra parte, la dureza de los compósitos decreció conforme se aumentaba el contenido de  $\text{TiO}_2$  variando de  $19.8 \pm 0.4$  GPa a  $17.3 \pm 0.3$  GPa.

#### **1.11.4 Cinética de sinterización por Spark plasma de $\alpha$ -alúmina pura**

Yann Aman et. al. <sup>[34]</sup> estudiaron el desarrollo de la microestructura de alúmina sinterizada a diferentes etapas en el proceso de SPS (Spark Plasma Sintering). La densificación, así como el crecimiento de grano fueron analizados en función de varios parámetros tales como velocidad de calentamiento, temperatura de sinterización y tiempo de residencia. En este trabajo se utilizaron dos regímenes de calentamiento; 8°C/min (régimen lento) y 600°C/min (régimen rápido), con distintas temperaturas de sinterización (1150 y 1300°C).

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran el efecto del tiempo de permanencia, alcanzándose mayores densidades cuando el régimen de calentamiento es alto, sin embargo la diferencia en la densidad relativa es muy pequeña y se mantiene aproximadamente constante a lo largo del tiempo. Adicionalmente, se utilizó un régimen intermedio de calentamiento (50 °C/min), observándose una densificación del material mucho más lenta.

El tamaño de grano promedio fue medido para cada uno de los regímenes de calentamiento empleados, así como para los tiempos de permanencia. Fueron observados dos comportamientos diferentes a temperaturas menores a los 1200 °C, donde el crecimiento de grano de la muestra sometida a un régimen lento es prácticamente despreciable, en contraste, el régimen rápido incrementa el tamaño de grano significativamente conforme aumenta la temperatura. A altas temperaturas (1300 °C) el tamaño de grano promedio perteneciente al régimen lento incrementa drásticamente, superando al régimen rápido. Estos resultados

sugieren que aparte de ser activados térmicamente a altas temperaturas, el crecimiento de grano puede depender del régimen de calentamiento empleado. Este comportamiento de crecimiento de grano fue observado también por Murayama y Shin <sup>[35]</sup> y fue atribuido a una alta concentración de defectos durante calentamiento rápido. Otros investigadores han objetado que la precisión de las mediciones de temperatura es cuestionable y que, diferencias de temperatura microscópicas entre el centro y la orilla del dado de grafito podrían alcanzar los 150°C a 1300° <sup>[36]</sup>. Sin embargo, el decremento en la cinética de crecimiento de grano a altas temperaturas para las muestras calentadas rápidamente comparadas con las de calentamiento lento puede soportar la hipótesis de competitividad de diferentes mecanismos de sinterización.

Además, se evaluó la evolución del tamaño promedio de grano con el tiempo de permanencia, mostrando que a bajas temperaturas de sinterización (930 °C), el crecimiento de grano es despreciable. En contraste, a 1300 °C, el crecimiento de grano ocurrió con el incremento del tiempo de permanencia. A temperaturas de sinterización intermedias (1150 °C), el tamaño de grano promedio de las muestras calentadas rápidamente fue aproximadamente tres veces mayor que el del régimen de calentamiento lento. Esta diferencia en tamaño de grano permaneció claramente constante para un tiempo de permanencia más allá de los 60 min. Esto sugiere que a través del tratamiento isotérmico, los mecanismos de crecimiento de grano son los mismos, sin importar el régimen de calentamiento.

#### **1.11.5 Preparación y caracterización microestructural de nanocompuestos**

##### **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>**

Gang Zhou et. al. <sup>[37]</sup> prepararon nanocompuestos de alúmina/zirconia en forma de discos, que fueron sinterizados por Spark-Plasma a 1500 °C y 50 MPa en vacío por 5 minutos. El propósito del estudio fue usar la técnica SPS (Spark plasma sintering) para sintetizar nanocompuestos alúmina-zirconia con mejores propiedades mecánicas que las obtenidas por métodos convencionales de sinterización, además, intentaron encontrar la cantidad de zirconia y temperatura de procesamiento óptima para el sistema.

Los polvos del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  utilizados fueron de composición: 0,1, 5, 10, 15 y 20 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ . Las temperaturas de sinterización utilizadas fueron de 1300, 1400 y 1500 °C, respectivamente.

La tabla II.2 muestra un resumen de las propiedades mecánicas obtenidas con las diferentes composiciones de zirconia utilizadas. Tenacidad a la fractura y dureza fueron calculadas. Se observó que la tenacidad a la fractura se incrementó con la adición de zirconia. Según los autores de este trabajo, esto puede ser debido a un mecanismo de unión entre las partículas. La máxima tenacidad a la fractura fue de  $8.4 \text{ MPam}^{1/2}$ , la cual fue alcanzada a una composición de 15% de zirconia. Composiciones mayores al 15 % mostraron un decremento en la tenacidad a la fractura debido a las diferentes microestructuras. La dureza Vickers decreció con la adición de zirconia, además el decremento se observó hasta un contenido de zirconia del 10 %, incrementando ligeramente a partir de ese punto. Esto puede ser debido a que la zirconia obstaculiza los mecanismos de difusión entre la alúmina, tales como difusión y migración de frontera de grano.

**Tabla I.8.** Propiedades mecánicas de nanocompuestos alúmina/zirconia

Composición	Tenacidad a la fractura ( $\text{MPam}^{-1/2}$ )	Dureza (GPa)
ZrO2 - 0%	2.3	15.1
ZrO2 - 1%	4.1	14.8
ZrO2 - 5%	5.3	14.8
ZrO2 - 10%	6.1	14.2
ZrO2 - 15%	8.4	14.3
ZrO2 - 20%	7.2	14.7

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de pseudoboehmita

Con el fin de obtener un material con fase final de  $\alpha$ -alúmina, se partió de la síntesis de una fase precursora conocida como pseudoboehmita, la cual, a diferencia de la comúnmente utilizada boehmita, presenta un tamaño de cristal mucho más pequeño y su estructura difiere en cuanto a la de la boehmita debido a moléculas de agua que se encuentran unidas a la estructura. Sin embargo, pese a estas diferencias, obedece a la misma secuencia de transformación por calentamiento de la boehmita. Para llevar a cabo la síntesis de polvo precursor de pseudoboehmita (Figura 2.1), se partió de sulfato de aluminio grado comercial de bajo costo. Inicialmente se diluyó la sal de aluminio en una relación 12:1, agua (Vol. en ml):  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (Masa en gr) con agitación constante a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  por 2 h, dejando en reposo por 24 h para su total sedimentación de material insoluble. Posteriormente, en un matraz de 3 bocas y agitando vigorosamente, se llevó a cabo una reacción de hidrólisis-precipitación, dosificando la disolución de aluminio y amoníaco gas en medio acuoso, manteniendo un pH entre 10-11 y cuidando que la temperatura permanezca a  $70^\circ\text{C}$ . El producto final obtenido es un precipitado blanco. La torta o precipitado se lavó exhaustivamente con agua amoniacal caliente.



**Figura 2. 1.** Instrumental y equipo utilizado para la síntesis de pseudoboehmita.

## 2.2 Síntesis de YSZ

Para la síntesis del precursor YSZ, se parte del compuesto  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , para lo cual se tomó una cantidad equivalente a 15.8197 gr y se disolvió en 500 ml de agua destilada con agitación constante por 30 min. Posteriormente, se adiciona una solución de cloruro de itrio, la que corresponde a 7.5% mol de  $YO_{1.5}$  respecto a la relación  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$  manteniendo una agitación constante, prosiguiendo con la adición lenta de hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) hasta alcanzar un  $pH=9.5$ . Una vez que se formó el precipitado, se filtró y se realizaron varios lavados con agua destilada. El número de lavados realizados fue determinado por la solución resultante de dicho lavado, ya que esta debe de quedar libre de cloruros y no debe reaccionar (aparición de turbidez blanquecina) al adicionar nitrato de plata en solución ( $AgNO_3$ ). La composición del óxido estabilizador ( $Y_2O_3$ ) utilizada fue la requerida para retener la fase tetragonal prima de la zirconia según el diagrama de fases de la figura 1.5.

## 2.3 Secado

Después de la síntesis de los precursores, los polvos se llevaron directamente a una estufa de secado (Figura 2.2) en donde permanecieron durante un periodo de 24 horas a una temperatura constante de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , con el fin de eliminar el agua residual contenida.



**Figura 2.2.** Estufa de secado.

## 2.4 Calcinación

Los polvos precursores de alúmina fueron calcinados isotérmicamente en atmósfera de aire a 600 °C durante 2 hr en un horno convencional (Figura 2.3). Esta etapa fue necesaria para llegar a una fase metaestable ( $\gamma$ -alúmina). De la misma forma, los polvos de zirconia, que se encontraban en fase amorfa, fueron calcinados en las mismas condiciones que los polvos de alúmina. La calcinación es llevada a cabo para eliminar residuos remanentes de la síntesis de los polvos, y asegurar que el peso de los polvos sea únicamente de alúmina y zirconia, descartando posibles errores en la composición debido principalmente a H<sub>2</sub>O estructural.



**Figura 2. 3.**Horno de calcinación.

## 2.5 Mezclado por la técnica sol-gel

Para llevar a cabo una dispersión homogénea de la zirconia en la matriz de alúmina del material final, se partió de los polvos precursores de  $\gamma$ -alúmina, los cuales se mezclaron con agua hasta obtener una composición al 13 % en sólidos, utilizando ácido nítrico como peptizante, a una relación de  $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=250$  meq, hasta alcanzar un estado de coloración semitransparente debido a la dispersión coloidal formada (sol). Posteriormente se adicionó el polvo de zirconia y se mezcló mecánicamente por un lapso de 30 min, en el cual, el sol se ha transformado en un gel.

## 2.6 Preparación de polvos

Una vez que los polvos han sido mezclados a una composición deseada (10% peso de zirconia), vuelven a ser sometidos a una calcinación a una temperatura de 600°C por 24 hrs. La necesidad de repetir esta etapa de calcinación es para eliminar toda clase de gases que pudieran desprenderse durante la sinterización y que pudieran ocasionar un daño al equipo durante el proceso. Hay que tener en cuenta que el equipo de CAPAD trabaja al vacío, el cual se puede ver afectado por la liberación de gases. La presión bajo la cual trabaja el sistema es otro motivo importante por el cual la liberación de gases puede conducir a una falla crítica del equipo.

## 2.7 Procesamiento con la técnica CAPAD

Para comenzar con el proceso de densificación a través de la técnica CAPAD, los polvos a densificar fueron confinados en un dado de grafito con 19 mm de diámetro interior, el cual fue previamente cubierto con una película de papel de grafito, que tiene la función de evitar la difusión entre la muestra y el dado durante el proceso de sinterización. Posteriormente, se procedió con el prensado y sinterización por la técnica CAPAD.

El proceso de densificación se llevó a cabo en un aparato de laboratorio capaz de liberar 4800 A y 150 kN de carga. En este sistema CAPAD (Figura 2.4), la carga fue aplicada por una prensa Insitron 5584 y la corriente eléctrica fue provista por una fuente de poder programable Xantrex. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en vacío ( $<4 \times 10^{-4}$  Torr), en una cámara con un sistema de enfriamiento de agua fabricado específicamente para este sistema. En todos los casos los polvos fueron prensados previamente a 70 MPa por un minuto para crear el cuerpo en verde. Para todas las muestras de este trabajo, el cuerpo en verde fue subsecuentemente sujeto a una carga de compresión, la cual fue incrementada linealmente hasta alcanzar un valor máximo de 105 MPa por un tiempo de tres minutos y mantenida constante hasta que la temperatura programada fue alcanzada, posteriormente la presión es reducida a 70 MPa y mantenida por 10 minutos antes de liberar la carga y comenzar el enfriamiento.

Las temperaturas de sinterización fueron de 1150, 1250, 1350 y 1450 °C para la mezcla de polvos ( $\gamma$ -alúmina-zirconia) y los de  $\gamma$ -alúmina. Los polvos de zirconia (YSZ) fueron

procesados únicamente a las temperaturas de 1150 °C y 1250°C. Los tiempos de permanencia durante los cuales se mantuvo la temperatura de sinterización fueron de 0, 5 y 10 min.



**Figura 2.4.** Aparato CAPAD.

### **2.8 Etapa de Pulido**

Todas las muestras fueron pulidas con discos de diamante de 40, 25 y 9 micras. Posteriormente, se pulieron con solución de diamante de 1 y 0.5 micras, hasta alcanzar una superficie completamente plana adecuada para realizar la caracterización.

### **2.9 Tratamiento térmico**

Los compósitos, así como las muestras de zirconia (YSZ) y alúmina fueron sometidos a un tratamiento térmico que consistió en una temperatura de 700 °C por un tiempo de 12 horas. Se utilizó un horno Vulcan<sup>TM</sup> 3-130. La finalidad de este tratamiento térmico fue la de revelar la

microestructura de los materiales para su posterior análisis en el microscopio electrónico de barrido, así como la eliminación de vacancias de oxígeno generadas en la zirconia. Posteriormente, las muestras fueron analizadas ópticamente (*Ver apartado de caracterización*) una vez más para observar el efecto de difusión de oxígeno en las vacancias que se crean durante el procesamiento por CAPAD.

## 2.10 Caracterización

Debido a que el enfoque de este trabajo está dirigido al campo de la polifuncionalidad de los materiales, la caracterización consistió no únicamente en las propiedades mecánicas y microestructurales del material, sino que además se realizó una caracterización óptica.

### 2.10.1 Caracterización físico-Mecánica y estructural

#### 2.10.1.1 Dureza Vickers:



Para obtener la dureza Vickers se utilizó un equipo Nanovea Vickers Hardness serie VM0212 (Figura 2.5). Esta técnica consiste en que la superficie de un material se presiona contra la probeta un indentador piramidal de diamante con ángulo entre sus caras  $\alpha = 136^\circ$ . La pirámide se mantiene algún tiempo bajo la carga  $P$ . Luego de retirada la carga, se miden las dimensiones de la huella (diagonales de esquina a esquina de la marca) que ha quedado impresa con ayuda de un microscopio. El valor medio de las diagonales ( $a_1, a_2$ ) y el valor de la carga se sustituyen en la fórmula que se muestra a continuación para obtener el valor de la dureza Vickers <sup>[39]</sup>.

Figura 2.5. Indentador Vickers.

$$Hv = \frac{1.854 * 10^6 * P}{(2a)^2}$$

Fórmula para el cálculo de la dureza Vickers.

### 2.10.1.2 Tenacidad a la fractura

La Tenacidad a la Fractura es la capacidad de un material de resistir la propagación de grietas al ser sometido a una carga de choque, como en un ensayo de impacto. Dicha propiedad es una de las más importantes que caracteriza a los materiales cerámicos y se evalúa mediante métodos normalizados como SEPB (ASTM estándar C 1161, *Quinn*, 1992). Otro método usado es el de indentación *IF*, el cual ha sido cuestionado debido a que las ecuaciones producto del modelado involucra constantes de calibración que introducen errores sistemáticos y también a errores que surgen de las imprecisiones en las mediciones necesarias en el ensayo. A pesar de esto y de que el método no ha sido normalizado, sigue siendo utilizado dada su relativa facilidad de aplicación <sup>[13]</sup>.

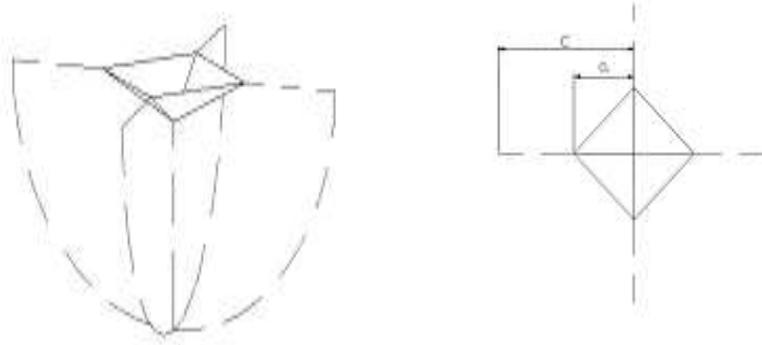
#### El método IF

Cuando se aplica una carga  $P$  a través de un indentador Vickers a un material frágil se produce una huella y grietas en los vértices de la huella dejada (ver Figura 2.6). Tanto las longitudes de las diagonales de la huella, como la de las grietas, son aprovechadas por el Método IF para la estimación de  $K_{IC}$ . Para calcular  $K_{IC}$  por este método se han desarrollado varias ecuaciones, las cuales requieren del conocimiento del valor del módulo de Young y del módulo de Poisson para su utilización. Las ecuaciones se dividen en tres grupos: teóricas, empíricas, y semiempíricas. Entre las semiempíricas están la ecuación 1 y la ecuación 2:

$$K_{IC} = 0.016 \left( \frac{E}{H} \right)^{0.5} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (1)$$

$$K_{IC} = 0.0752 P / C^{3/2} \quad (2)$$

En estas ecuaciones  $E$  es el módulo de Young,  $P$  la carga aplicada a través del indentador,  $H$  la dureza definida como la carga aplicada sobre el área proyectada,  $C$  y  $a$  se definen en la figura 2.6.



**Figura 2. 6.** Huella teórica de indentación Vickers.

### 2.10.1.3 Densidad

El cálculo de la densidad se llevó a cabo mediante a lo establecido por el principio de Arquímedes, el cual afirma que un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido en reposo, recibe un empuje de abajo hacia arriba igual al peso del volumen del fluido que desaloja. Esta fuerza recibe el nombre de empuje hidrostático o de Arquímedes, y se mide en newtons. El principio de Arquímedes se formula de la siguiente manera:

$$E = m g = \rho_f g V$$

donde “ $E$ ” es el empuje, “ $\rho_f$ ” es la densidad del fluido, “ $V$ ” el volumen de fluido desplazado por algún cuerpo sumergido parcial o totalmente en el mismo, “ $g$ ” la aceleración de la gravedad y “ $m$ ” la masa, de este modo, el empuje depende de la densidad del fluido, del volumen del cuerpo y de la gravedad existente en ese lugar.

Basados en el principio de Arquímedes, las muestras fueron sumergidas en un recipiente con agua desionizada, acoplado a una balanza analítica, la cual medía la masa del fluido desplazado por la muestra (ver Figura 2.7). Las muestras medidas, fueron cubiertas con una película delgada de plástico para evitar cualquier absorción de agua debido a porosidad remanente que pudiera afectar el cálculo de la densidad.



**Figura 2.7.** Equipo de medición de densidad.

### **2.10.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del MEB son, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Para esta investigación se utilizó un microscopio JEOL 6400.

Las muestras utilizadas en este estudio fueron superficies planas y pulidas. Un proceso de metalización superficial fue realizado para formar una capa conductora de electrones (recubrimiento de cobre metálico), ya que los materiales utilizados para esta investigación son no conductores e impiden la interacción electrónica necesaria del haz emitido por el microscopio con el material de estudio para la formación de las imágenes de la superficie de la muestra.

**Análisis realizados:**

Se tomaron imágenes de la superficie para realizar la medición del tamaño y observar la geometría desarrollada, tanto por los granos de alúmina como de zirconia. Además, se llevaron a cabo mapeos químicos para determinar la dispersión de la zirconia en la matriz de alúmina, y análisis puntuales para identificar cristales individuales de cada uno de los componentes.

**2.10.3 Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos-X es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales como metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición elemental de una muestra cristalina. El equipo utilizado en esta investigación fue un difractómetro de rayos X SIEMENS D5000, con tubo de cobre, filtro de níquel,  $K\alpha = 30$ , además se empleó el software DIFRACT/AT para llevar a cabo la indexación del difractograma.

**Análisis realizados:**

El equipo de difracción de rayos X se utilizó para realizar la identificación de las fases presentes en las muestras a las diferentes temperaturas de procesamiento, y corroborar la presencia de las fases  $\alpha$ -alúmina y zirconia tetragonal.

**2.10.4 Microscopía electrónica de transmisión**

El microscopio electrónico de transmisión (MET) es un instrumento científico que utiliza electrones en lugar de luz para examinar objetos en resoluciones muy altas, además proporciona un medio para ir más allá de los límites de la ampliación y la resolución de los microscopios de luz, permitiendo la ampliación de hasta 1,000,000 de aumentos y resoluciones en el rango nanométrico. La preparación de la muestra para este equipo consistió en lo siguiente; la muestra se pulverizó y se dispersó en alcohol iso-propílico con ultrasonido durante 5 minutos, después se colocó una gota de esta suspensión en una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón, se secó y se colocó en el porta-muestras del equipo para su análisis.

**Análisis realizados:**

Se obtuvieron imágenes de alta resolución, campo claro y análisis químicos elementales del material en un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 Phillips.

**2.10.5 Caracterización óptica**

**2.10.5.1 Reflectancia**

Para llevar a cabo la caracterización óptica, se utilizó una esfera de integración, la cual tiene el propósito general de coleccionar la radiación electromagnética de una fuente completamente externa al dispositivo óptico, usualmente para el propósito de mediciones de flujo o atenuación. La radiación introducida en una esfera de integración golpea las paredes reflejantes y sufre muchas reflexiones difusas. Después de numerosas reflexiones la radiación es dispersada uniformemente sobre las paredes de la esfera. El nivel de radiación integrada resultante es directamente proporcional al nivel de radiación inicial y puede ser medido fácilmente usando el detector de la esfera.

**Análisis realizados:**

Para este estudio la reflectancia total fue medida en función de la longitud de onda para todas las muestras producidas. Las mediciones se realizaron para un espectro de radiación electromagnética en el rango de 450 a 950 nm para reflectancia total (especular + difusa), o para reflectancia difusa según fuera el caso.

**2.10.5.2 Transparencia (Análisis cualitativo)**

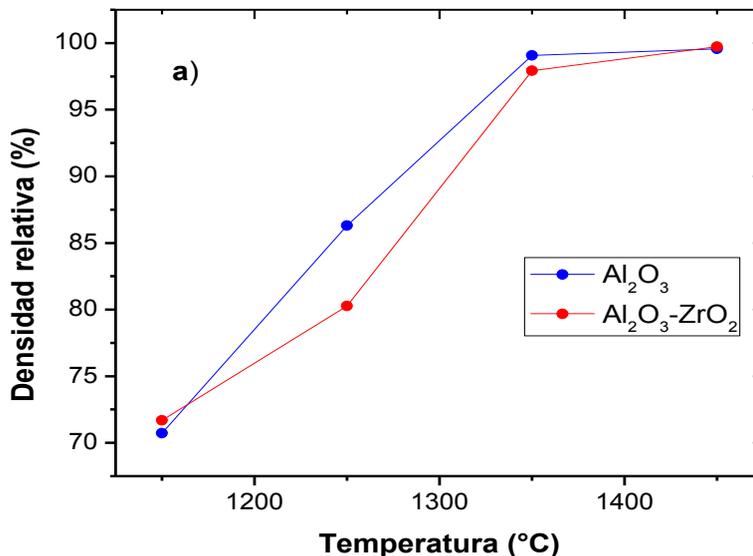
La transparencia de las muestras se analizó de forma cualitativa mediante la utilización de un láser comercial de longitud de onda de 635 nm. El haz de luz fue colocado a través de las muestras y encendido para observar si existía algún grado de transparencia.

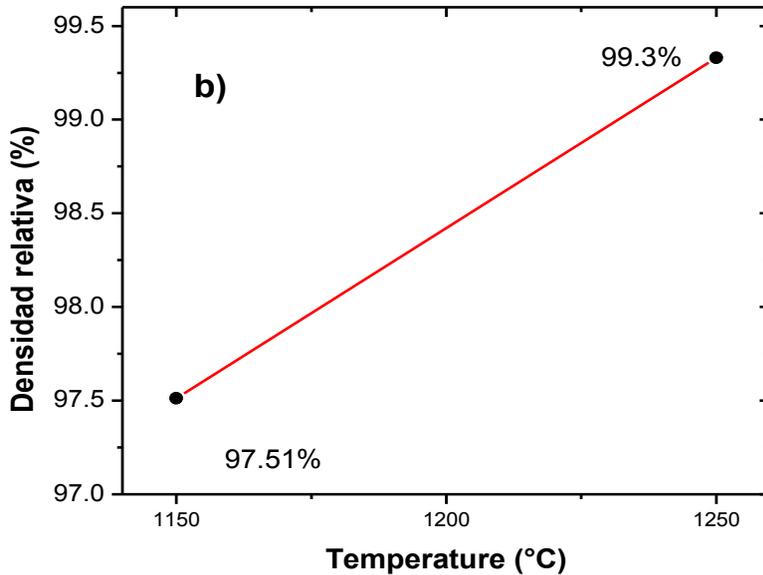
### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta un análisis detallado de cada uno de los resultados obtenidos mediante la caracterización de los materiales sinterizados a través de la técnica CAPAD. Adicionalmente, los resultados obtenidos se compararon con los reportados por otros autores.

#### 3.1 Análisis de densidad

Se compararon los valores de la densidad tanto del material compuesto como de la alúmina pura obtenidos por la técnica CAPAD (Figura 3.1a), esto permitió visualizar la diferencia entre las cinéticas de sinterización individuales. La velocidad de sinterización de los compósitos disminuye a una temperatura de 1250 °C respecto a la alúmina pura, lo cual puede ser atribuido a la obstaculización de los mecanismos de difusión ocasionado por la zirconia estabilizada con itria, que inhibe la libre difusión entre las partículas de alúmina y en consecuencia retarda el proceso de densificación obteniendo una diferencia de densidad de aproximadamente un 8%. En la Figura 3.1b, se muestran las densidades de la zirconia, la cual fue densificada únicamente a dos temperaturas, ya que a la temperatura de 1250 °C se había alcanzado un valor de densidad del 99.3%.





**Figura 3.1.** Densidad; a) alúmina y compósitos alúmina-zirconia, b) Zirconia estabilizada con itria.

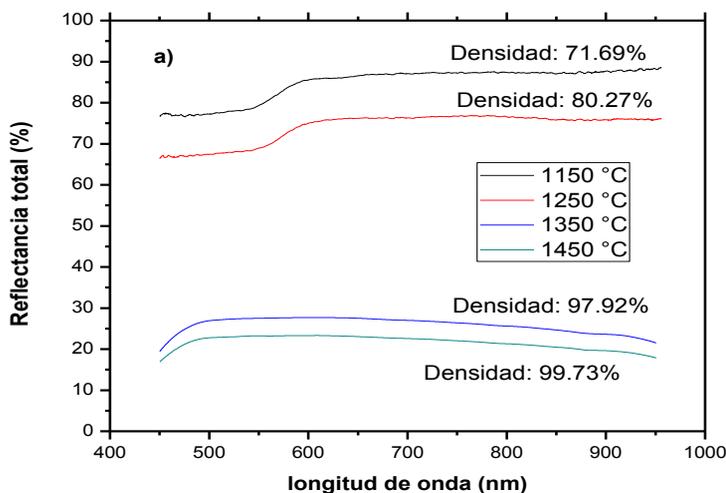
Los valores de densidad obtenidos para los compósitos de esta investigación fueron medidos mediante la técnica de Arquímedes y su valor fue similar a los obtenidos por Gang Zhou et. al.<sup>[37]</sup>, que alcanzó una densidad de 98.75% a una temperatura de 1500°C a través de la técnica de Spark Plasma Sintering (SPS).

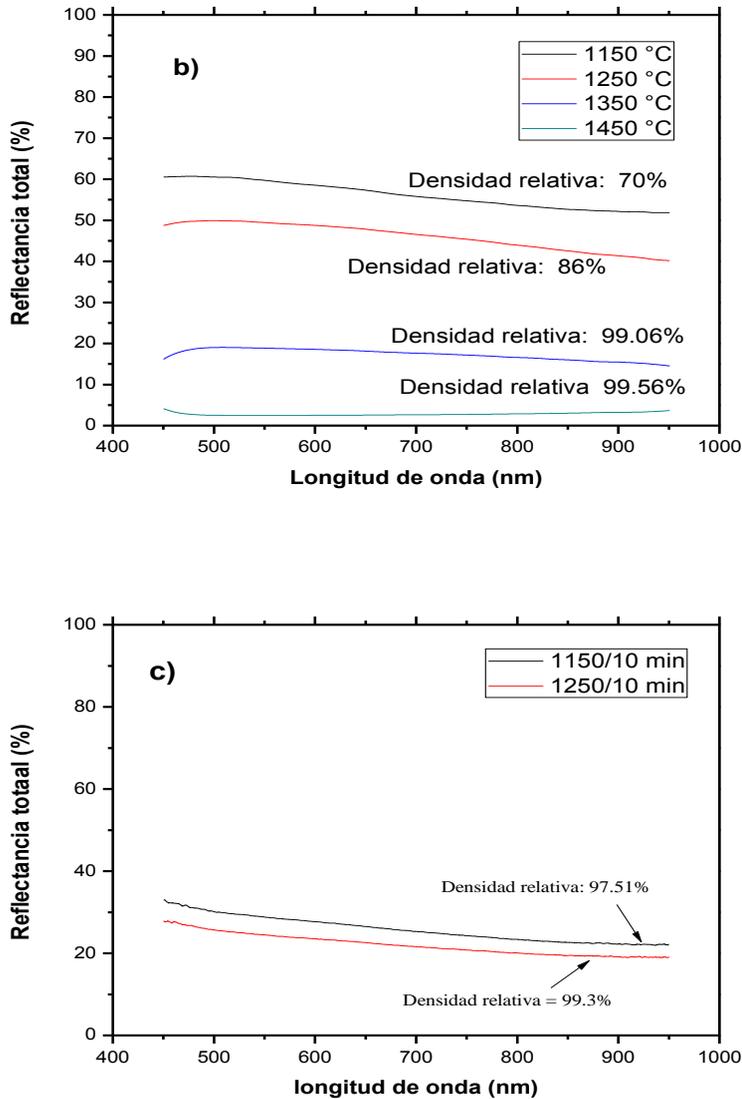
La zirconia estabilizada con itria desarrolló una densidad relativa superior al 99% a una temperatura de 1250 °C, la cual, es similar a la obtenida por S.R. Casolco et. al.<sup>[23]</sup>, que fabricaron zirconia estabilizada con itria a una temperatura de 1200 °C con una densidad del 99.9%.

### 3.2 Análisis de reflectancia

En la Figura 3.2a, se muestran los valores de reflectancia total para un espectro de longitud de onda de 450 nm hasta 950 nm para los compósitos de alúmina-zirconia densificados a diferentes temperaturas (1150, 1250, 1350 y 1450 °C). Se puede observar que existe una

tendencia donde al incrementar la densidad del material, la reflectancia decrece. La muestra densificada a una temperatura de 1150 °C presentó una densidad relativa de 71.69% y un valor de reflectancia entre 80% y 90% en el rango de longitud de onda entre 450 y 950 nm, correspondiendo a la densidad más baja de las cuatro muestras, pero a su vez fue la que mostró el valor de reflectancia mayor. Sucesivamente, las muestras con densidades de 80%, 97% y 99% minimizaron su reflectancia hasta una relación reflectancia/densidad de 20%/99% aproximadamente, siguiendo el mismo comportamiento de disminuir la reflectancia conforme el material se vuelve más denso. En la figura 3.2b se han graficado los valores de reflectancia para una muestra de alúmina, donde presenta la misma tendencia que el compósito, sin embargo, los valores son un poco más bajos. Por último la Figura 3.2c compara los valores de reflectancia de las muestras de zirconia estabilizada con itria, donde la tendencia de decaimiento de reflectancia conforme aumenta la densidad es similar a las otras muestras. A una temperatura de 1150° la densidad es de 97.51% y la reflectancia es de un 35%, mientras que a la temperatura de 1250° la densidad relativa fue de 99.3% y la reflectancia obtenida se encontró entre 28 y 20% aproximadamente.



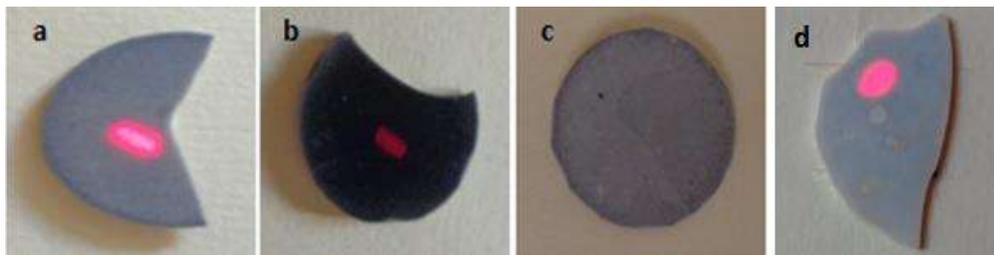


**Figura 3.2.** Se presentan los valores de reflectancia contra longitud de onda en un rango de 450-950 nm. a) Compósitos  $\alpha$ -alúmina-YSZ, b) Alúmina, c) Zirconia estabilizada con itria (YSZ).

### 3.3 Transparencia

La transparencia de las muestras fue corroborada cualitativamente con un láser de longitud de onda de 635 nm, el cual se colocó a través de las muestras a una distancia de 1 cm de separación. Los compósitos con un contenido de zirconia del 10% fueron totalmente opacos y no presentaron ningún grado de translucidez (Figura 3.3c). Sin embargo, al aumentar el contenido de zirconia (30% en peso) se observó que los compósitos completamente densos se vuelven translúcidos (Figura 3.3a). Los compósitos de composición 30% solo fueron utilizados para observar el fenómeno de transparencia, pero ninguna otra medición fue realizada en ellos, ya que la composición de interés es la de 10%. Las muestras de alúmina (figura 3.3b) al igual que la YSZ (Figura 3.3d) fueron translúcidas también cuando alcanzaron densidades cercanas al 100%, en acuerdo al trabajo realizado por Rolf Apetz et. al. <sup>[5]</sup>, en el cual se menciona que para que un material pueda ser transparente o translúcido, es indispensable que la densidad del material sea muy cercana a la teórica.

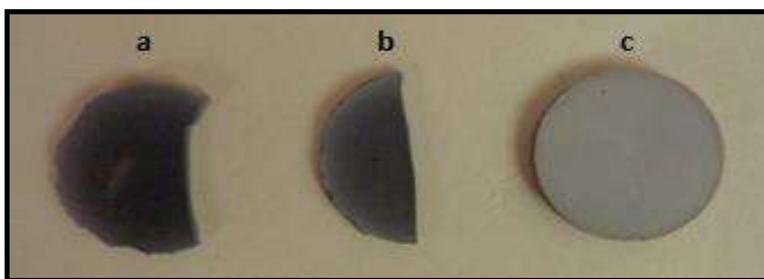
Existen muchos factores que se ven involucrados en la dispersión de la luz, entre ellos se tienen los poros, los cuales en el caso de estudio podrían descartarse ya que las densidades correspondientes a cada una de las muestras es muy cercana a la densidad teórica. Aun así, factores como la diferente estructura cristalográfica y orientaciones que presentan la zirconia y la alúmina desvían la luz en diferentes direcciones las cuales pueden provocar una dispersión mucho mayor de la luz que cuando se tiene un solo tipo de estructura en común o que hay orientación preferencial. Según los resultados obtenidos en este estudio, las muestras que contienen un porcentaje mayor de zirconia presentan translucidez, no siendo así para cuando la composición es del 10 % en zirconia. Este comportamiento se puede atribuir a lo siguiente: la dispersión de luz debido a la combinación de estructuras cristalinas distintas, se incrementa debido a las direcciones en que cada una de las fases cristalinas desvía la luz, produciendo una dispersión elevada e inhibiendo el fenómeno de transmisión. Así mismo, una concentración pequeña del material de refuerzo actúa a manera de impureza y dispersa mayormente la luz, pero al aumentar su concentración, la dirección de la luz comienza a tomar la misma trayectoria, aumentando su intensidad y traspasando el material.



**Figura 3.3.** Identificación de translucidez en muestras de distintas composiciones con un láser comercial de 635 nm de longitud de onda. a) Compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3/30\%$  YSZ, b) Alúmina, c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%$  YSZ, d) YSZ (Zirconia estabilizada con itria).

### 3.4 Cambio de color en función de la temperatura de sinterización

Un parámetro importante que se puede distinguir de manera sencilla sin necesidad de utilización de equipo sofisticado es el cambio de color de las muestras. Para el caso de la alúmina sinterizada en este estudio (Figura 3.4), se observó un cambio drástico de color, variando de blanco (cuando la temperatura es de 1150 y 1250 °C) a gris o prácticamente negro cuando las temperaturas de sinterización fueron de 1350 y 1450°. Este fenómeno de cambio de color puede ser atribuido a reacciones secundarias que ocurren durante la sinterización debido a las impurezas presentes, las cuales pueden reaccionar para formar distintos compuestos de coloración oscura a lo largo de la muestra <sup>[41]</sup>.

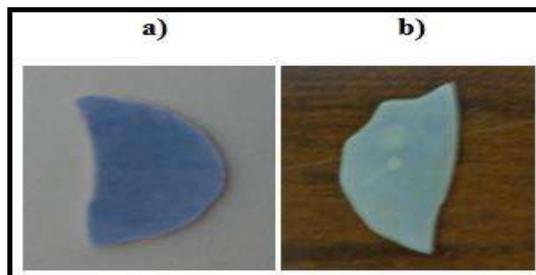


**Figura 3.4.** Muestras de alúmina sinterizada a diferentes temperaturas donde se observa el cambio de coloración conforme aumenta la temperatura de sinterización. a) 1450 °C, b) 1350 °C, c) 1250 °C.

### 3.5 Efecto de vacancias en YSZ

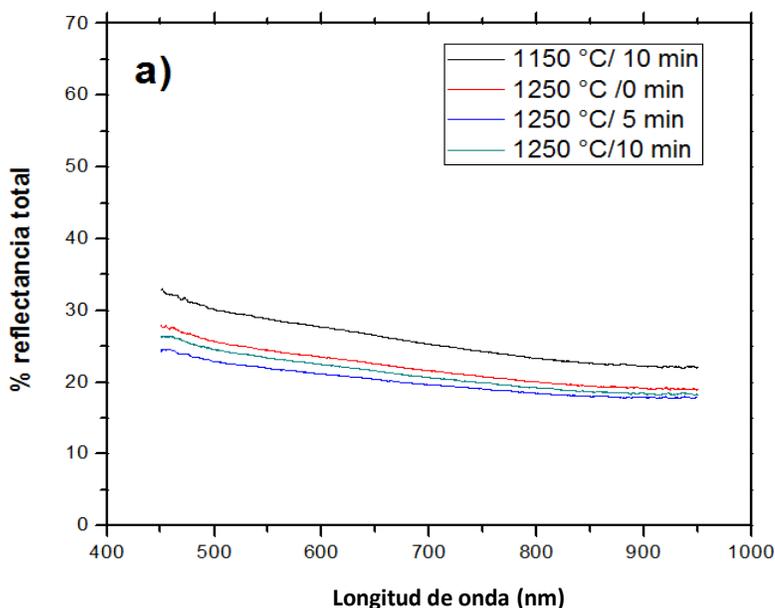
Las muestras de YSZ presentaron una coloración gris una vez terminada la sinterización. Esta coloración se obtiene debido a que durante el proceso de sinterización por CAPAD, el dado de grafito proporciona un ambiente altamente reductor, generando vacancias de oxígeno en la zirconia y provocando una coloración oscura en el material. Este fenómeno es único de la zirconia y no se presenta en la alúmina. La figura 3.5a corresponde a la muestra de YSZ sinterizada a 1250 °C donde se puede observar una coloración gris ocasionada por la alta concentración de vacancias de oxígeno.

Las vacancias generadas durante la sinterización pueden ser regeneradas mediante la difusión de oxígeno a través de un tratamiento térmico, tal y como se afirma por S.R. Casolco et. al. [23]. En la Figura 3.5 b se presenta la muestra de zirconia, después de haber sido regenerada en cuanto a la deficiencia de oxígeno, mediante un tratamiento térmico de 12 hr a una temperatura de 700 °C. La temperatura utilizada durante el tratamiento térmico fue escogida por estar debajo de la temperatura que activa el crecimiento de grano, y así, no afectar la microestructura del material. Visualmente se puede observar un efecto significativo en el cambio de coloración del material, pasando de gris a blanco. Este fenómeno coincide con los trabajos realizados por distintos investigadores [23,40], donde las vacancias de oxígeno generadas en la zirconia producen un cambio de coloración que varía según la concentración de vacancias formadas.

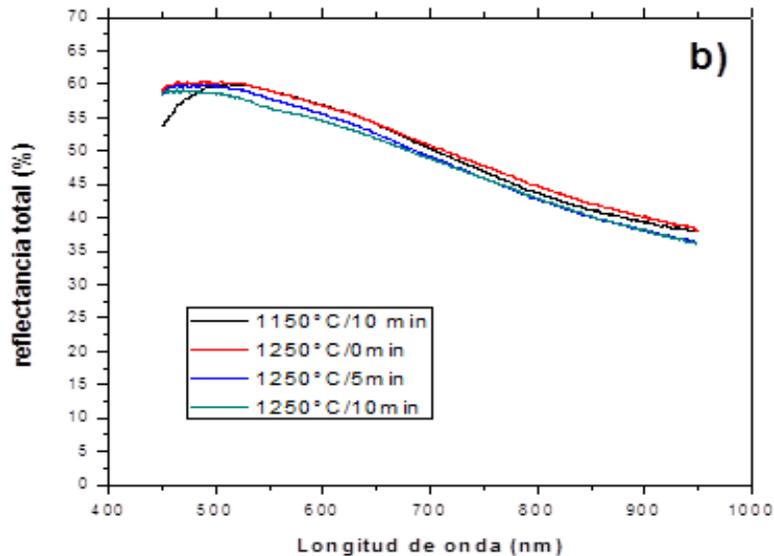


**Figura 3.5.** a) Muestra de YSZ antes de tratamiento térmico (contiene vacancias), b) Muestra de YSZ después del tratamiento térmico (sin vacancias).

Para poder cuantificar el efecto que causan las vacancias en la zirconia, se realizaron análisis de reflectancia antes y después del tratamiento térmico. En la Figura 3.6a que corresponde a las muestras con vacancias se puede observar que la reflectancia es aproximadamente la misma en todo el espectro desde los 450 nm hasta los 950 nm, abarcando un porcentaje entre el 20 y 35% aproximadamente. En las muestras de la Figura 3.6b se tiene la misma grafica pero las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico para difundir el oxígeno en las vacancias formadas. Los valores de reflectancia van desde un 35 hasta un 60% a lo largo de todo el espectro de luz. Este efecto nos indica que las vacancias de oxígeno provocan una disminución significativa en la reflectancia total del material.

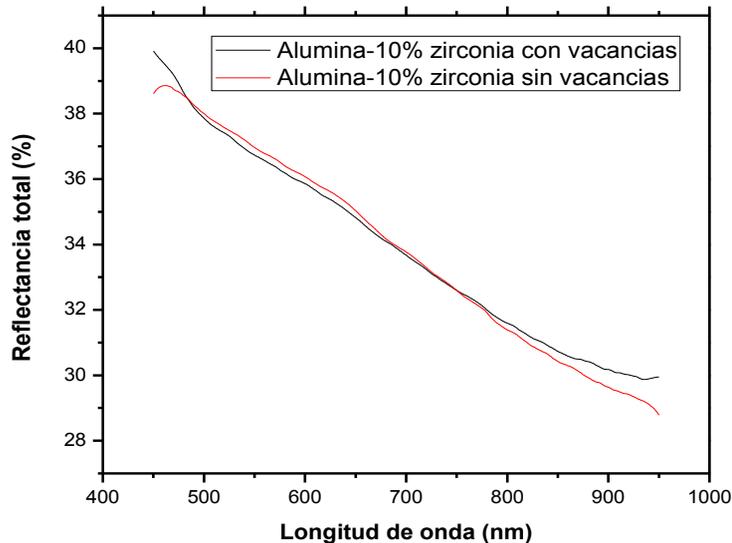


**Figura 3.6.** a) Mediciones de reflectancia total para muestras de YSZ sinterizadas a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia. Antes de tratamiento térmico.



**Figura 3. b)** Mediciones de reflectancia total para muestras de YSZ sinterizadas a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia. Después de tratamiento térmico.

Con la finalidad de conocer si existía algún efecto considerable en los compósitos debido a las vacancias generadas por la zirconia, se realizaron las mediciones de reflectancia correspondientes a una muestra de alúmina-10% zirconia antes y después de ser sometida al tratamiento térmico. Los valores resultantes indicaron que la reflectancia de un material compósito alúmina-10% zirconia no se ve afectada significativamente por las vacancias que pudieron haberse generado (ver Figura 3.7). Una explicación para este fenómeno puede ser que la cantidad de zirconia es muy pequeña, por eso, las vacancias que se pudieron generar en la zirconia durante el procesamiento CAPAD no alteran las propiedades ópticas del material.

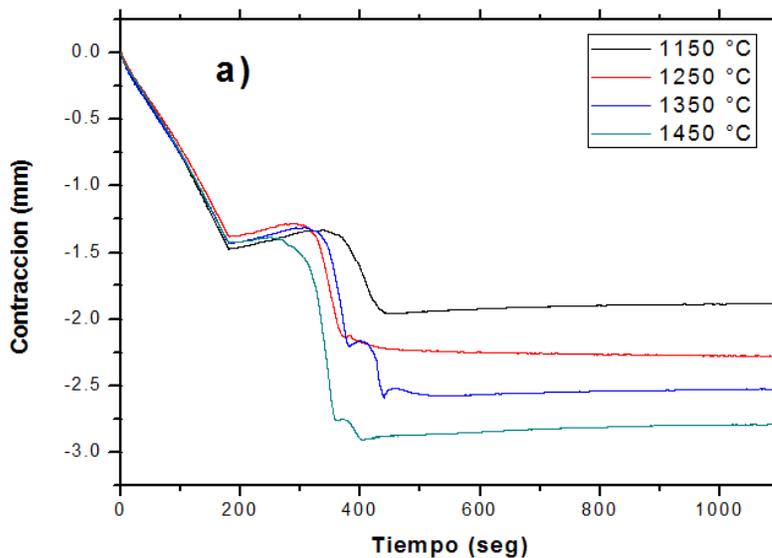


**Figura 3.7.** Compósito de alúmina-10% zirconia antes y después de ser sometido a un tratamiento térmico de 700°C/12hr.

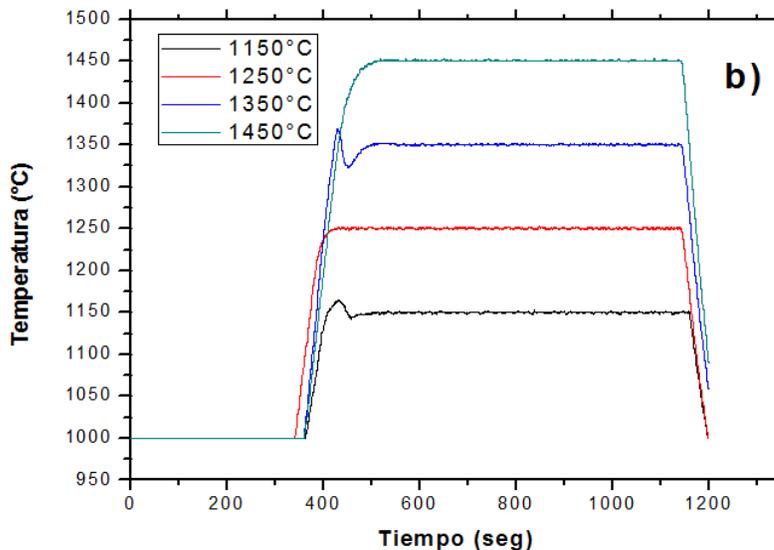
### 3.6 Trayectoria de densificación

En la gráfica de la figura 3.8a se comparan las variaciones en las trayectorias de densificación que ocurren durante la sinterización de muestras Alúmina-10% zirconia en función de la temperatura y tiempo de permanencia. El parámetro que se utiliza para identificar y cuantificar estas variaciones es la contracción del material a lo largo del proceso de sinterización. Las muestras sinterizadas a 1150 y 1250 °C presentan la misma tendencia en las curvas de contracción, lo cual indica que los mecanismos de sinterización son los mismos, únicamente variando en la velocidad y el grado de densificación. Las curvas de contracción correspondientes a las temperaturas de 1350 y 1450 °C cambian su trayectoria, lo que indica la aparición de un mecanismo de densificación que no se había presentado anteriormente, en un tiempo aproximado de 400 segundos se forma un pequeño máximo. Los distintos mecanismos de sinterización son activados por el incremento de la temperatura, y pueden ser efecto de reacciones por transformación de fase, hablando en el caso particular de la alúmina, donde la

contracción obtenida por debajo de los 1250°C es posible sea por la transición de las fases de alúmina, una vez sobrepasada la temperatura a la que se dan las transiciones de fase, se puede pensar que la densificación de material es mayormente por mecanismos de difusión que necesitan de altas temperaturas para activarse. En la Figura 3.8b se muestran las temperaturas de sinterización en función del tiempo como complemento de la Figura 3.8a. Estas graficas (3.8a y 3.8b) fueron generadas automáticamente por el software de control del equipo CAPAD.



**Figura 3.8.** a) Contracción en función del tiempo de una muestra de alúmina - 10% zirconia.



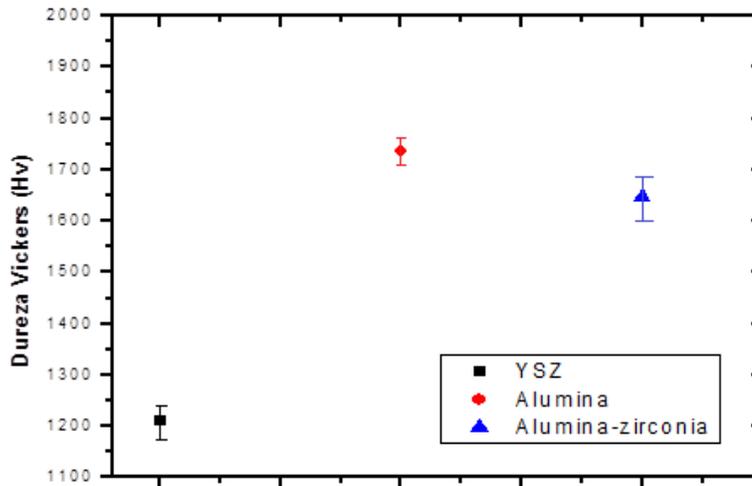
**Figura 3.8. b)** Rampa de calentamiento para las muestras  $\alpha$ -alúmina-10% zirconia.

### 3.7 Análisis de dureza Vickers

La dureza Vickers de las muestras de alúmina, zirconia y compósitos (alúmina-10% zirconia) fue calculado y graficado (ver Figura 3.9 y Tabla III.1). Se comparó el efecto de la zirconia sobre la dureza en las muestras compuestas. El valor de dureza Vickers más alto correspondió a la  $\alpha$ -alúmina y el más bajo para las muestras de zirconia estabilizada con itria. Las muestras de compósitos alúmina-YSZ mostraron un decremento en la dureza, pero se espera conlleva un aumento de la tenacidad a la fractura. Los valores de dureza superan a los obtenidos por J. Zárate-Medina et. al. <sup>[41]</sup> donde el valor máximo de dureza que obtuvieron fue de 14.14 GPa, en comparación al obtenido en la alúmina procesada en esta investigación la cual alcanzó un valor de 17.12 GPa. Además, se compararon los resultados obtenidos por Gang Zhou et. al. <sup>[37]</sup>, el cual obtuvo una dureza máxima de sus compósitos de 14.7 utilizando el mismo método de sinterización (ver Tabla II.2).

**Tabla. III. 1.** Dureza de mariales (Hv, GPa).

	Alúmina	Zirconia	Alúmina-10% Zirconia
<b>Hv</b>	1745.53 ± 1.23	1210.6 ± 1.01	1650.45 ± 0.95
<b>GPa</b>	17.12 ± 1.23	11.87 ± 1.01	16.19 ± 0.95

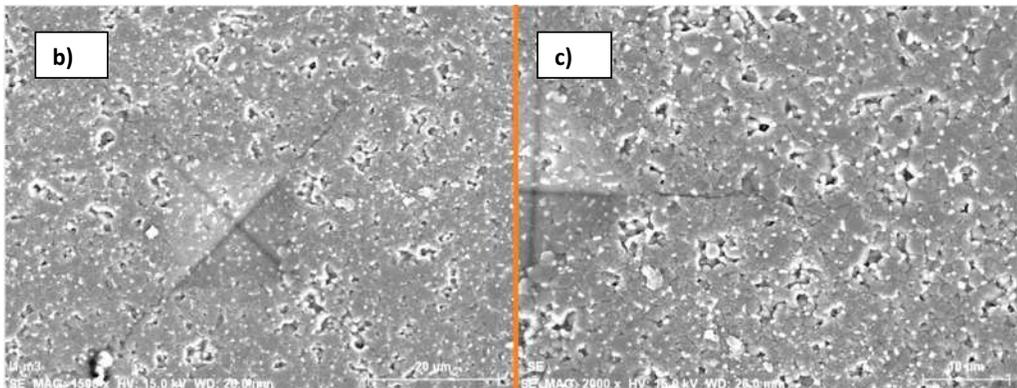
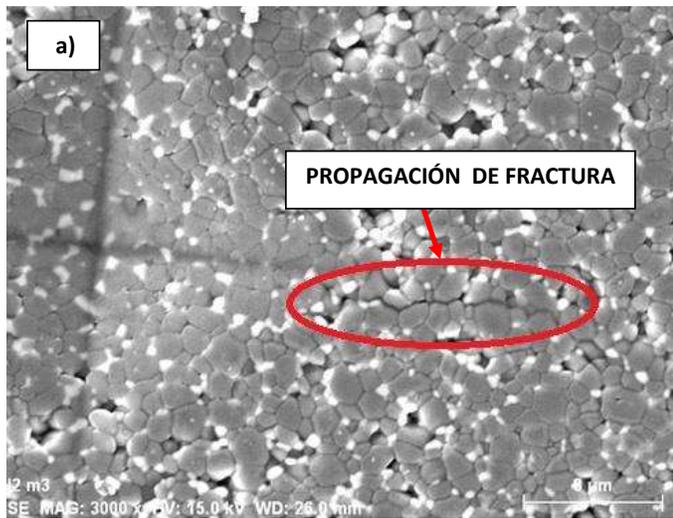


**Figura 3.9.** Dureza Vickers de YSZ, Alúmina y el compuesto  $\alpha$ -alúmina-zirconia.

En la Tabla III.2 se muestra el aumento en la tenacidad a la fractura del compuesto con respecto a la alúmina. Este incremento en la tenacidad a la fractura puede ser atribuido principalmente al mecanismo de reforzamiento conocido como “ferroelástico”, el cual consiste en la disipación de la energía de la grieta mediante la reorientación de los dominios de la fase zirconia.

Los resultados obtenidos por CAPAD se compararon con trabajos previos donde se densificaron muestras de la misma composición por calentamiento convencional. Los valores de tenacidad a la fractura fueron mayores tanto para el compuesto como para la alúmina pura densificados por CAPAD, probablemente debido al menor tamaño de grano desarrollado y una densidad más elevada en comparación a la obtenida por calentamiento convencional.

En la figuras 3.10 (a-b-c) se observan las indentaciones realizadas en el compuesto y la propagación de la fractura en las esquinas de la huella piramidal. Se puede observar que el tipo de fractura presente es de tipo inter-granular, y se propaga entre las fronteras de grano y no a través de ellos.



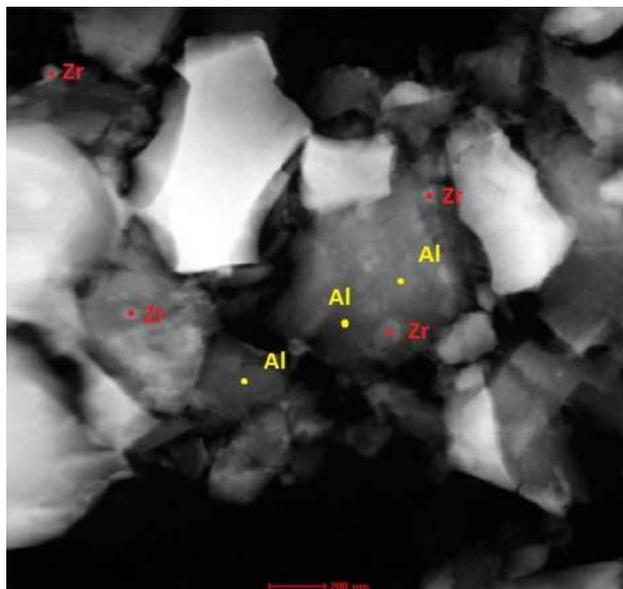
**Figura 3. 10.** (a-b-c) Huellas de indentaciones Vickers y propagación de la fractura.

**Tabla. III. 2.** Tenacidad a la fractura de materiales densificados por diferentes técnicas (CAPAD y sinterización convencional).

	Compósito alúmina-10% zirconia (MPam <sup>-5</sup> )	Alúmina (MPam <sup>-5</sup> )
CAPAD	6.5 ± .55	5.5 ± .43
SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL <sup>[13]</sup>	6.1 ± .34	4.7 ± .65

### 3.8 Microscopía electrónica de transmisión

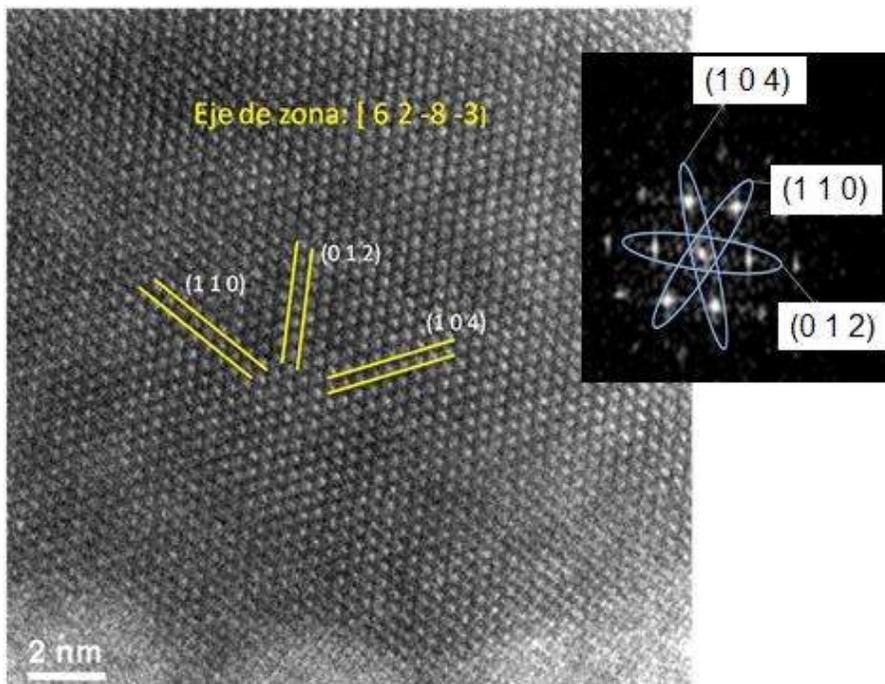
Las imágenes de la Figura 3.11 fueron tomadas en modo STEM, y corresponden al material compósito pulverizado. Se realizaron análisis químicos puntuales en cada uno de los puntos rojos y amarillos señalados para localizar fases de zirconia y alúmina sobre las cuales se realizó análisis de alta resolución.



**Figura 3. 11.** Compósito Alúmina-10% Zirconia (STEM).

Para determinar las fases alfa y tetragonal para la alúmina y zirconia, se realizaron análisis de alta resolución, que a su vez fueron empleados para calcular las distancias interplanares de cada material. Para realizar las mediciones se utilizó el software Digital Micrograph.

Los planos indexados para la alfa alúmina fueron  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(0\ 1\ 2)$  y  $(1\ 0\ 4)$ , con un eje de zona de:  $[6\ 2\ -8\ -3]$  (Ver Figura 3.12). Como la fase estable de la alúmina es la fase alfa, esta no sufre ningún tipo de transformación al ser sometida a ciclos de calentamiento o esfuerzo, a diferencia de la zirconia tetragonal. En esta misma imagen se presenta como inserto la transformada de Fourier, donde se presentan los planos de difracción correspondientes a la imagen de alta resolución.

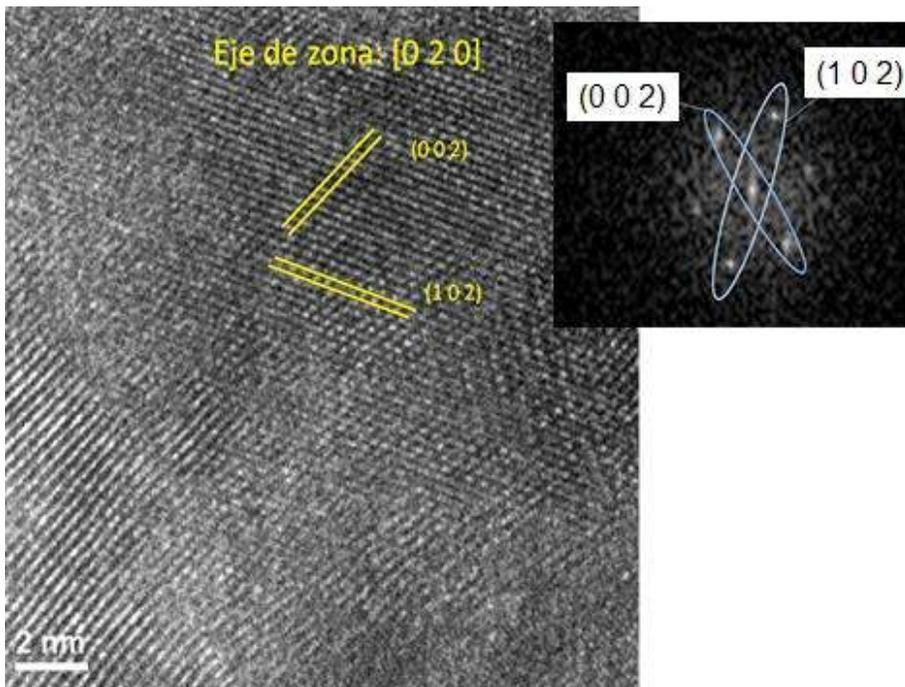


**Figura 3.12.** Análisis HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) de alfa-alúmina.

El análisis de las imágenes de alta resolución para la zirconia reveló que no había presencia de la fase monoclinica, por lo tanto, no hubo transformación tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica y la estabilización de la zirconia  $t'$  fue realizada con éxito, reteniendo la fase tetragonal no transformable. En consecuencia, y respaldados en lo reportado por diferentes autores <sup>[21-22]</sup>, el

mecanismo principal de reforzamiento es el ferroelástico, que consiste en la reorientación de los dominios de la fase zirconia.

Los planos indexados para la zirconia tetragonal fueron (0 0 2) y (1 0 2) con un eje de zona de [0 2 0], (ver Figura 3.13).

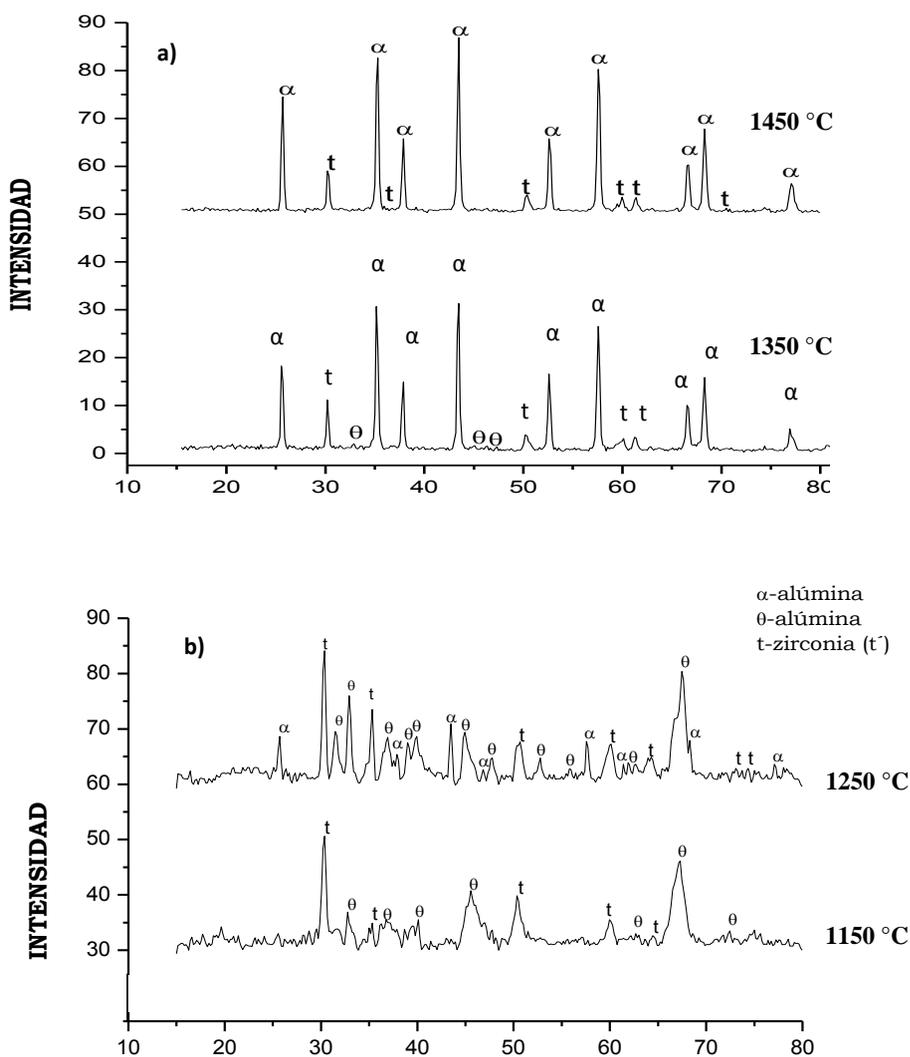


**Figura 3.13.** Análisis HRTEM (High resolution TEM) de Zirconia tetragonal (t).

### 3.9 Difracción de rayos X

Los análisis de rayos X determinaron las fases cristalinas presentes a distintas temperaturas para observar la evolución de las fases (Figura 3.14a y 3.14b). A los 1150 °C los picos son de tamaño pequeño y consisten únicamente en la fase teta alúmina y zirconia tetragonal, sin remanentes de fases anteriores como la fase gama alúmina que se forma a temperaturas más bajas. A la temperatura de 1250 °C picos de alfa alúmina comenzaron a aparecer en ángulos de 44° y 25° aproximadamente y aumentaron su intensidad. Finalmente a 1200 °C, todos los

picos de la fase de transición teta se habían transformado en alfa-alúmina, alcanzando la fase estable y concluyendo las transformaciones de fase. A temperaturas superiores únicamente se incrementó la intensidad de los picos debido al crecimiento de los cristales. La zirconia se mantuvo en su fase tetragonal en todo el rango de temperaturas, y no se encontró la presencia de la fase monoclinica que es la fase estable a temperatura ambiente.



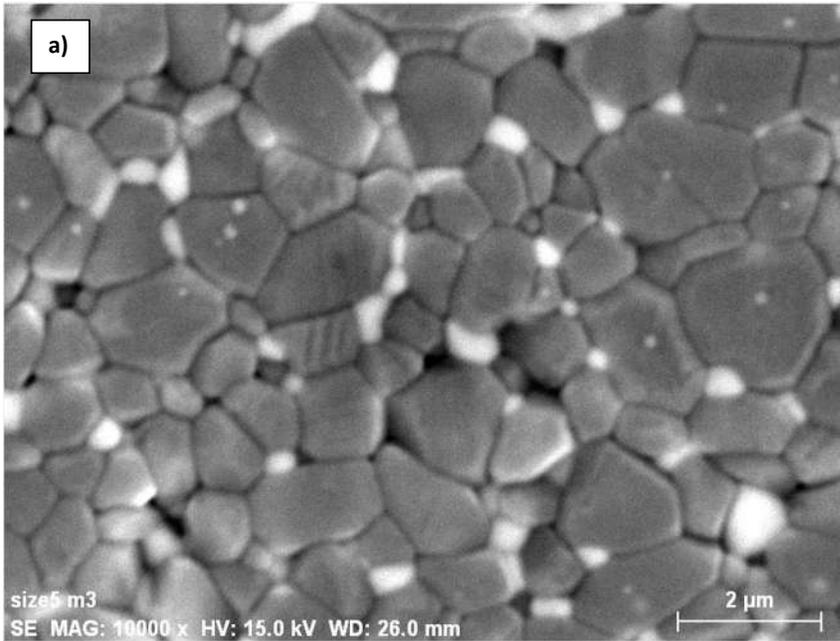
**Figura 3.14.** (a, b) Análisis de Difracción de rayos X (DRX) del compuesto alúmina-10% zirconia (1250 °C, 1350 °C, 1450 °C).

### 3.10 Microscopía electrónica de barrido

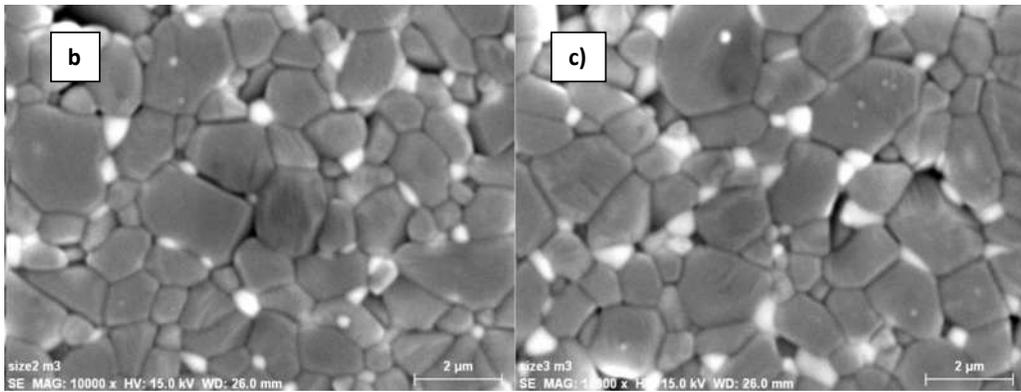
El análisis de la microestructura para el material compuesto y alúmina pura densificados en CAPAD se observa en las micrografías de la Figura 3.15a-b-c y 3.16 a-b-c. La morfología, tamaño de grano y distribución de la zirconia en la matriz de alúmina (en el caso del compuesto) fueron analizadas para ambos materiales.

Los tamaños de grano desarrollados en ambas muestras, fueron similares, siendo de  $1.42 \pm 0.36 \mu\text{m}$  para los granos de alúmina en el material compuesto y  $1.68 \pm 0.48 \mu\text{m}$  para la alúmina pura. Esta diferencia en el tamaño de grano es atribuida al efecto de las partículas de zirconia, que obstaculizan el libre crecimiento de la alúmina. Sin embargo, la técnica CAPAD por si sola es capaz de minimizar los tamaños de grano de los materiales, gracias a las altas velocidades de calentamiento (aprox.  $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), y permite alcanzar temperaturas de sinterización rápidamente, impidiendo el libre crecimiento de grano. En consecuencia, el efecto de la zirconia como una barrera de crecimiento de grano se ve disminuido y parece ser poco significativo en comparación a cuando la sinterización es llevada a cabo por calentamiento convencional <sup>[30]</sup>.

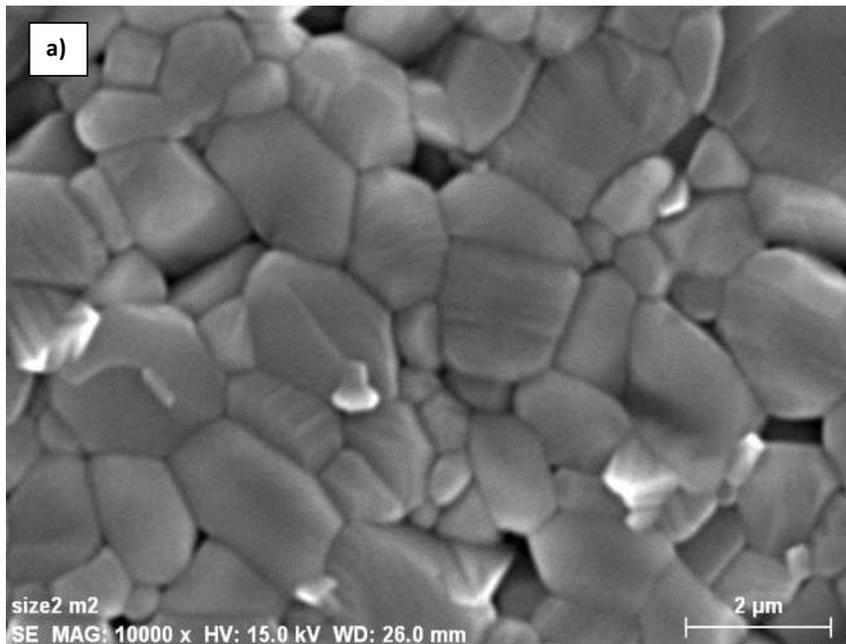
También se estudió la morfología de los granos (Figura 3.15 y 3.16), la cual mostraba una tendencia simétrica, ya que su crecimiento fue en proporciones similares en todas las direcciones obteniéndose granos equiaxiales. En cuanto a la distribución de la zirconia en la matriz de alúmina, se obtuvo una dispersión homogénea, los granos brillantes de color blanco pertenecen a cristales de zirconia, rodeados de granos de alúmina que se observan en color gris, los cuales se encuentran aproximadamente equidistantes. Gracias a la buena dispersión alcanzada, se puede estimar que el material obtenido presentará propiedades uniformes y constantes.



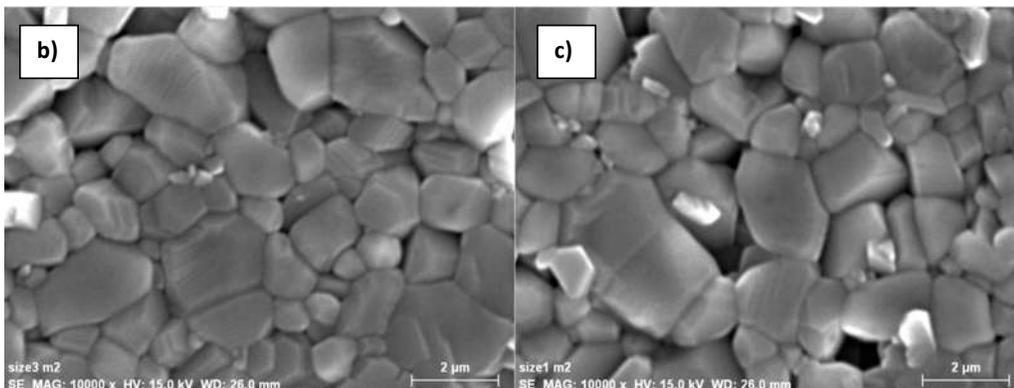
**Figura 3.15.** (a) Compósito alúmina-10% zirconia densificado por CAPAD.



**Figura 3.15.** (b-c) Compósito alúmina-10% zirconia densificado por CAPAD.



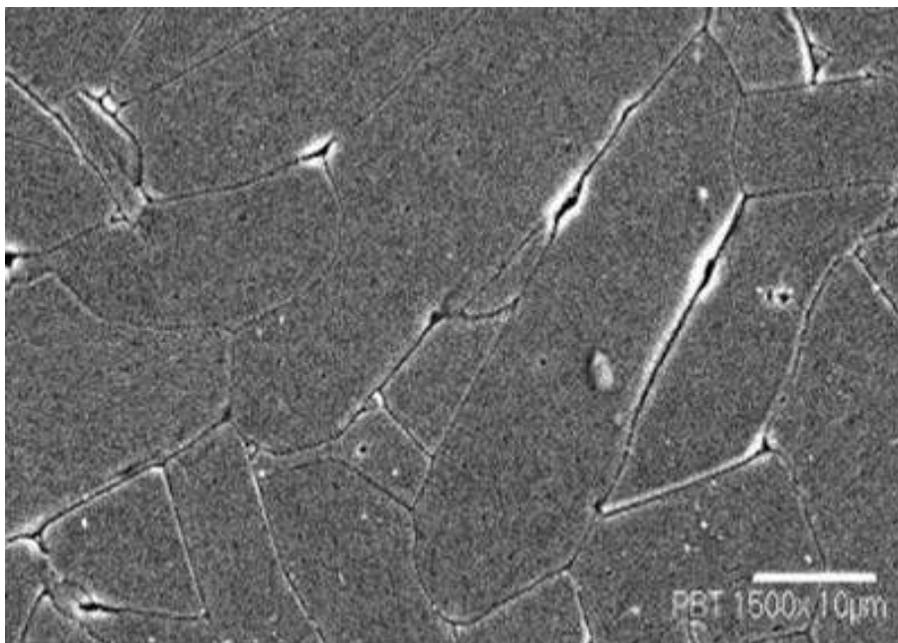
**Figura 3.16.a)** Alfa-Alúmina densificada por CAPAD.



**Figura 3.16.** (b-c) Alfa-Alúmina densificada por CAPAD.

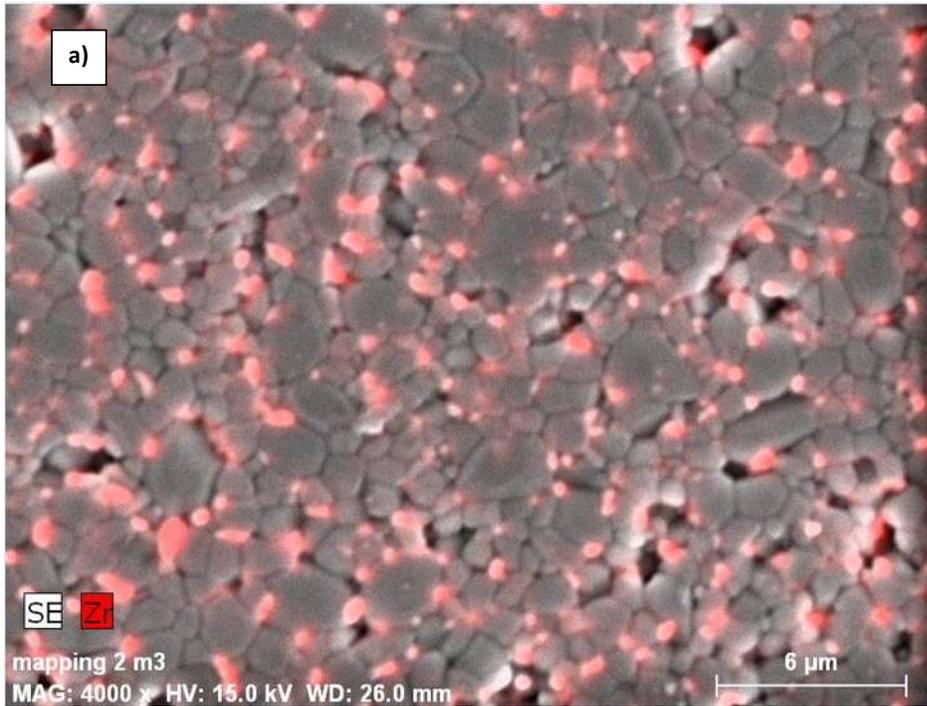
En la figura 3.17 se presenta una muestra de alúmina sinterizada por calentamiento convencional (trabajo previo). La tendencia de crecimiento fue longitudinal, formando granos alargados en forma de plaquetas de 20  $\mu\text{m}$  de largo, en contraste con los materiales procesados

a través de CAPAD. Este crecimiento es característico en la alúmina cuando los tiempos de sinterización son muy largos, del orden de horas, dando tiempo suficiente para que los granos crezcan de manera exponencial.

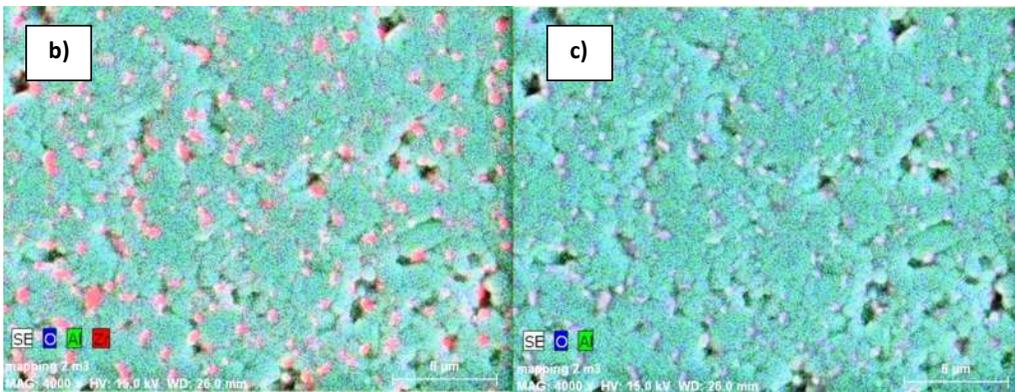


**Figura 3. 17.** Alúmina sinterizada por calentamiento convencional (trabajo previo).

La figura 3.18 (a-b-c) corresponde a los mapeos químicos realizados en la superficie del compuesto. Este análisis permitió conocer la distribución de la fase de refuerzo (zirconia) dentro de la matriz de alúmina. Sin embargo, no se puede manejar un valor cuantitativo de la distribución, ya que no se llevó a cabo ningún análisis matemático, sino que para el caso de estudio es únicamente tomado como un parámetro cualitativo y aproximado. En la Figura 3.18a se observa un mapeo químico realizado para el elemento zirconia, donde cada uno de los puntos de coloración rojiza representa un cristal de este componente. También se realizaron mapeos químicos para oxígeno-aluminio-zirconia (Figura 3.18b) y oxígeno aluminio (Figura 3.18c) como imágenes complementarias.



**Figura 3.18.** Micrografía de Mapeo químico; a) Zr.



**Figura 3.18.** Micrografías de mapeos químicos; b) O-Al-Zr; c) O-Al.

#### IV. CONCLUSIONES

- La técnica CAPAD permitió producir materiales con altas densidades (>98 %), las cuales son difíciles, e incluso imposibles de obtener por los métodos de sinterización convencionales. Las condiciones de operación para producir estos fueron a una temperatura de 1450° C y una presión de 75 MPa.
- Gracias a las altas densidades y pequeño tamaño de grano, propiedades como la transparencia se hicieron presentes. Aunque el grado de transparencia de los materiales fabricados fue muy bajo (translúcidos), esta nueva característica obtenida confirma la hipótesis de que esta clase de materiales pueden presentar propiedades ópticas como la transparencia conservando las buenas propiedades mecánicas que los caracterizan.
- Los análisis de alta resolución mostraron que no había presencia de la fase monoclinica, confirmando la estabilidad de la zirconia en su fase tetragonal y la posible presencia del mecanismo de reforzamiento ferroelástico.
- La reflectancia de todos los materiales procesados aumentó a densidades bajas y disminuyó conforme incrementó la densidad hasta valores de reflectancia casi nulos.
- Las vacancias generadas en la zirconia debido al ambiente altamente reductor del sistema CAPAD no tuvieron un efecto significativo en la reflectancia de los compósitos. Por lo tanto, el efecto en las propiedades ópticas a esta concentración se puede considerar como despreciable.
- Los compósitos alúmina-10% zirconia no desarrollaron ningún grado de transparencia, debido al fuerte nivel de dispersión de luz ocasionado por las distintas estructuras de cada uno de los componentes las cuales refractan la luz en direcciones distintas.

- La técnica CAPAD demostró ser efectiva en la minimización del tamaño de grano en la microestructura, en un orden mayor a 10 veces en comparación al calentamiento convencional para materiales de alúmina pura. Por otra parte, el compuesto presentó un tamaño ligeramente menor, debido a la suma de los factores de obstaculización de crecimiento de grano; efecto de la zirconia y las características del procesamiento CAPAD.

## REFERENCIAS

- [1] Noburu Ichinose. "Introduction to fine ceramics, applications in engineering". Jhon Wiley and Sons. 1987.
- [2] Karl Wefers. Oxides and Hidroxides of Aluminum. Alcoa Laboratorie, Aluminum Company of America.1996.
- [3] Jorge Fernandez Chiti. Diagnóstico de Materiales Cerámicos. Ediciones Condorhuasi. 1986.
- [4] Andrea Ceja Fernandez, "Caracterización estructural y mecánica luminiscente de polvos de  $Al_2O_3$  dopados con Eu, a partir de la ruta de síntesis de pseudoboehmita y  $Eu_2O_3$ ", U.M.S.N.H, (2010).
- [5] Rolf Apetz and Michel P. B. van Bruggen, "Transparent alumina: A light scattering model", J. Am. Ceram. Soc., 86 [3] 480–86 (2003).
- [6] J. Zarate, G. Rosas y R. Perez, "Structural transformations of the Pseudoboehmite to alpha-alumina", Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal. ATM, Vol 7 No. 2, 13-18 (2005).
- [7] H. Lehmann, G.Pracht, R. Vassen, D. Stöver, Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system. J. Am. Ceramic Soc., v. 86, n. 8, p. 1138-44, (2003).
- [8] Lopez W. X., "Three Methods to produce alumina from alunite", Ligth Metals. Vol. 2, pp 49-58 (1977).
- [9] I. Akin et. al. "Effect of  $TiO_2$  Adition on the properties of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  composites prepared by spark plasma sintering. Bioceramics Development and applications. Vol. 1 (2011).

- [10] A. H. Heuer and M. Ruhle, "Phase Transformations in ZrO<sub>2</sub>-Containing Ceramics", The American Ceramic Society, (1984).
- [11] P. Lee and I-W. Chen, "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants," J. Am. Ceram. Soc., 77, 118–28 (1994).
- [12] Garvie R.C., Goss M.F., "Properties of nanocrystalline ceramic powders prepared by laser evaporation and recondensation" Journal of Matter Science 21, (1986).
- [13] Fernando D. Cortés, Juan Zárate Medina, "Síntesis y caracterización de alfa-alúmina reforzada con ZrO<sub>2</sub> -t' para medios de molienda", U.M.S.N.H., Facultad de Ingeniería Química, 2010.
- [14] A. G. Evans, "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73, 187–206.
- [15] Evans, A. G., and Cannon, R. M., "Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations," Acta Metall., Vol. 34, 761–800, 1986.
- [16] T. E. Fischer, M. P. Anderson and S. Jahanmir: "Influence of Fracture Toughness on the Wear Reduction of Yttria Doped Zirconium Oxide", J. Am. Ceram. Soc., 1989, 72, 252–257.
- [17] D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain: 'Transformation toughening of ceramics'; 1989, Boca Bacon, FL, CRC Press.
- [19] B. Basu, "Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics", International Materials Reviews ,VOL 50 NO 4, 2005.
- [20] S.J. Schneider, "Engineered materials handbook: Ceramics and glasses", ASM International; The Materials Information Society, USA, 1991.

- [21] A. V. Virkar, "Role of ferroelasticity in toughening of zirconia ceramics", 153–154, 183–210, 1998.
- [22] A. V. Virkar and R. L. K. Matsumoto, "Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia", *Adv. Ceram.*, 24B, 653–662, 1986.
- [23] S.R. Casolco, J. Xu y J.E. Garay, "Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors", *Scripta Materialia* 58 (2008) 516–519.
- [24] Y.S. Zhou, M. Ohashi, y K. Ikeuchi, "Start up and steady state friction of alumina against alumina", *Wear*, 210, 1997, pp: 112-119.
- [25] S. W. Lee, et. al., "Tribological and microstructural analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites to use in the femoral head of hip replacement", *Wear*, 255, 2003, pp: 1040-1044.
- [26] J. Castañeda-Contreras, "Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel". Centro Universitario de Los Lagos, Universidad de Guadalajara (2004).
- [27] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science". Academic Press, Boston USA. (1990).
- [28] C. Jeffrey Brinker y George W. Scherer "Sol-Gel Science", Academic Press, NY, 1990.
- [29] Zhigang Zak Fang, "Sintering of Advanced Materials", Woodhead Publishing Limited, 2010.

- [30] J.E. Garay, “Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 40:445–68, 2010.
- [31] Xie G, Ohashi O, Yoshioka T, Song M, Mitsuishi K, et al. “Effects of interface behavior between particles on particles of pure Al powder compacts by spark plasma sintering”, *Mater. Trans.* 42:1846–49, 2001.
- [32] Ohyanagi M, Yamamoto T, Kitaura H, Kodera Y, Ishii T, Munir ZA. Consolidation of nanostructured SiC with disorder–order transformation. *Scr. Mater.* 50:111–14, 2004.
- [33] Fancheng Menga, et.al., “Densification and mechanical properties of fine-grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> composites consolidated by spark plasma sintering”, *Journal of Alloys and Compounds* 512 (2012).
- [34] Yann Aman, Vincent Garnier, y Elisabeth Djurado, “Spark Plasma Sintering Kinetics of Pure  $\alpha$ -Alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [9] 2825–2833 (2011).
- [35] N. Murayama y W. Shin, “Effect of Rapid Densification and Grain Growth in Hot Pressed Alumina,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 108 [9] 799–802, (2000).
- [36] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, D. Vernat, *Acta Mater.* 58, 3390–3399, (2010).
- [37] Gang Zhou, Soo Wahn Lee y Yubao Li. Preparation and microstructural characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites to use in the femoral head of hip replacement. *International Conference on BioMedical Engineering and Informatics*. 2008.
- [38] B.R. Lawn and E.R. Fuller. New design concept of structural ceramics: ceramic nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 12, pp:2016-2024, 1975.

- [39] Alexander Chediak J. “Ceramic Engineers in the 21<sup>st</sup> Century”, The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 75, No. 1, (1996).
- [40] E.H. Penilla, Y. Kodera, J.E. Garay, “Simultaneous synthesis and densification of transparent, photoluminiscent polycrystalline YAG by current activated pressure assisted densification (CAPAD). Materials Science and Engineering B. 2012.
- [41] J. Zárate-Medina et. al. Efecto del sembrado con  $\alpha$ -alúmina en la caracterización mecánica de aglomerados esféricos de alúmina. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). Volumen Suplemento. 2009.
- [42] R. E. Sturgeon, \* K. W. M. Siu and S. S. Berman. Oxygen in the high-temperature graphite furnace. Division of Chemistry, National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario, KIA 0R9, Canada.