



UNIVERSIDAD MICHUACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALFA-ALÚMINA
REFORZADA CON ZrO_2-t' PARA MEDIOS DE MOLIENDA**

TESIS

Para obtener el grado de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

P.I.Q. FERNANDO DANIEL CORTÉS VEGA

Asesor interno: DR. JOSÉ APOLINAR CORTÉS

Asesor externo: DR. JUAN ZÁRATE MEDINA

Morelia, Mich. Marzo de 2011



INDICE

RESUMEN.....	1
I. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 ANTECEDENTES.....	3
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.3 OBJETIVOS.....	5
1.3.1 <i>Objetivos generales.....</i>	<i>5</i>
1.3.2 <i>Objetivos específicos.....</i>	<i>5</i>
1.4 HIPOTESIS.....	6
II. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 <i>Generalidades.....</i>	<i>7</i>
2.2 <i>Alúmina.....</i>	<i>8</i>
2.2.1 <i>Alúmina como material cerámico.....</i>	<i>8</i>
2.2.2 <i>Propiedades de la alúmina.....</i>	<i>8</i>
2.2.3 <i>Hidróxidos y oxi-hidroxidos de aluminio.....</i>	<i>9</i>
2.2.4 <i>Estructura cristalina de la alfa-alúmina.....</i>	<i>9</i>
2.2.5 <i>Serie de transformaciones térmicas</i>	
<i>de los hidróxidos de aluminio.....</i>	<i>10</i>
2.2.6 <i>Secuencia de transformaciones de la alúmina.....</i>	<i>10</i>
2.2.7 <i>Influencia en los parámetros de síntesis</i>	
<i>en la estructura del sol boehmita.....</i>	<i>13</i>
2.3 PSEUDOBOEHMITA.....	13
2.3.1 <i>Etapas de transformación de la pseudoboehmita.....</i>	<i>14</i>
2.3.2 <i>Obtención de pseudoboehmita.....</i>	<i>15</i>

2.4 LA ZIRCONIA	15
2.4.1 Generalidades.....	15
2.4.2 Cristalografía y transformaciones de la zirconia.....	16
2.4.3 Transformación de fases de la zirconia.....	17
2.4.4 Estabilización de la zirconia.....	17
2.4.5 Zirconia estabilizada con itria (YSZ).....	20
2.5 COMPÓSITOS ALÚMINA – ZIRCONIA	21
2.5.1 Relación microestructura-propiedades mecánicas y térmicas de compósitos de zirconia-alúmina.....	21
2.5.2 Preparación y propiedades mecánicas del compuesto 10% vol. Zirconia-alúmina mediante el proceso de co-extrusión.....	22
2.5.3 Efecto de la composición y proceso de sinterización en las propiedades mecánicas y tensiones residuales en materiales compuestos de alúmina-zirconia.....	22
2.6 RUTA SOL-GEL	23
2.6.1 Etapas del proceso sol-gel.....	24
2.6.2 Síntesis de polvos de zirconia por sol-gel.....	25
2.7 SINTERIZACIÓN	26
2.8 PROPIEDADES MECÁNICAS	27
2.8.1 Tenacidad a la fractura.....	27
2.8.2 El método IF.....	27
III. METODOLOGÍA	29
3.1 Ruta alterna.....	29

3.2 Ruta convencional.....	31
3.3 Síntesis de pseudoboehmita.....	33
3.4 Síntesis de YSZ.....	33
3.5 Secado.....	34
3.6 Tratamiento mecano-químico.....	34
3.7 Formación de aglomerados esféricos.....	34
3.8 Calcinado y sinterización.....	35
3.9 Densidad.....	35
3.10 Tratamiento térmico.....	36
3.11 Montaje y preparación de muestras.....	36
3.12 Caracterización.....	37
3.12.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	37
3.12.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	37
3.12.3 Microdureza.....	38
3.12.4 Difracción de rayos X.....	39
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
4.1 Difracción de rayos x.....	40
4.2 Microscopia electrónica de barrido y transmisión.....	42
V. CONCLUSIONES.....	56
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	58
ANEXOS.....	61

RESUMEN

En los últimos años el desarrollo de nuevas tecnologías en las distintas áreas de la ciencia se ha ido acrecentando promisoriamente. Cada nuevo paso que se da es un parte aguas que genera e impulsa simultáneamente la búsqueda de nuevos conocimientos, los cuales proyectan al país que los genera como una potencia en nuevas tecnologías, así mismo ha ocurrido con el área de Ciencias de los Materiales, la cual será objeto de estudio a lo largo de esta investigación.

Este trabajo está dirigido al estudio de los materiales cerámicos avanzados, que a diferencia de los cerámicos tradicionales, involucran un procesamiento muy específico que va ligado al estudio y manipulación de la microestructura. Esta investigación va enfocada a la parte referente a la Síntesis y ruta de procesamiento de la alúmina (Al_2O_3), reforzada con 10% de Zirconia Tetragonal no Transformable ($\text{ZrO}_2\text{-t}'$), (estabilizada con Itria ($\text{YO}_{1.5}=7.5\%$ mol); 90% Al_2O_3 - 10% YSZ-t', para su aplicación en medios de molienda.

De esta manera se procedió a la síntesis de los polvos precursores a utilizar, Pseudoboehmita (sembrados in-situ con semillas de α -alúmina); precursor de la alúmina y zirconia estabilizada con itria (YSZ-t'), seguida de una etapa de pulverización y tamizado. Posteriormente, se mezclaron los polvos precursores en verde (sin calcinar) a través de un tratamiento mecano-químico, para lo cual se utilizó la ruta química sol-gel. Inmediatamente después de la formación de la suspensión se llevo a cabo la formación de los aglomerados, para lo cual se utilizo una técnica que diera como resultado la esferonización de estos. Una vez obtenidos los aglomerados esféricos se continuó con una etapa de secado. Después de la etapa de secado y como preparación final de las muestras, los aglomerados se calcinaron a 800°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C , 1300°C y se sinterizaron a 1550 °C.

Una vez obtenidas las muestras sinterizadas, se procedió con la caracterización, mediante el análisis de MEB, TEM, DRX, Densidad, Microdureza y tenacidad a la fractura.

De acuerdo a los resultados finales, las propiedades microestructurales y mecánicas obtenidas en los medios de molienda producidos, fueron similares a las obtenidas mediante la ruta convencional, siendo el ahorro de tiempo y energía la principal ventaja de esta nueva ruta propuesta sobre la usada convencionalmente.

I. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

La ruta utilizada convencionalmente para el procesamiento de compósitos alúmina-zirconia sigue la metodología mostrada en la Fig.I.:

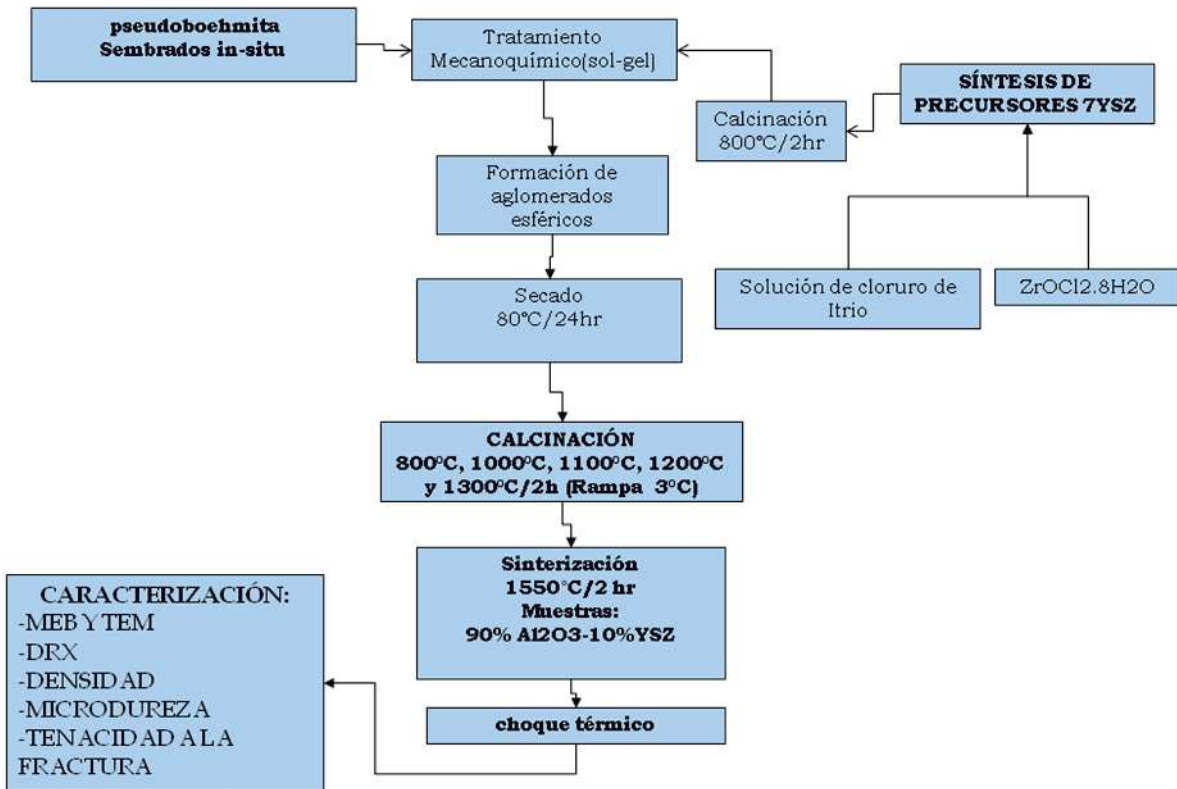


Fig.I. Ruta convencional de procesamiento de compósitos alúmina-zirconia

1.2. JUSTIFICACIÓN

Este trabajo encuentra justificación en la necesidad de encontrar una ruta de procesamiento alterna que minimice el consumo de energía, tiempo de procesamiento y costo de la materia prima.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar alfa-alúmina reforzada con ZrO_2-t' a través de una ruta de procesamiento alterna.

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el precursor de alúmina; Pseudoboehmita.
- Sintetizar Zirconia estabilizada con Itria (YSZ), a partir de los precursores $ZrOCl_2$ y Y_2O_3 .
- Procesar los polvos precursores; Pseudoboehmita y $ZrO_2 -t'$ para obtener compósitos alúmina-zirconia en forma de aglomerados esféricos.
- Caracterizar y evaluar las propiedades físico-mecánicas y microestructurales del compósito alúmina-10% zirconia.

1.4. HIPOTESIS

La modificación de la ruta convencional de procesamiento del compuesto alúmina-zirconia mediante la eliminación de la etapa de calcinación de la zirconia mejorará las propiedades del compuesto.

II. MARCO TEÓRICO

2.1 Generalidades

Hoy en día, los cerámicos avanzados están encontrando potenciales aplicaciones, que van desde motores de combustión interna, hasta transmisión de energía. Los cerámicos avanzados están emergiendo como la clase líder de materiales para la creación de nuevas tecnologías .

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que están formados por elementos metálicos y no metálicos, los cuales presentan enlaces iónicos y covalentes que les atribuyen propiedades específicas, tales como, dureza, fragilidad, baja conductividad térmica y eléctrica, estabilidad química y elevada resistencia a la compresión.

En lo correspondiente al área de cerámicos, la clasificación de estos se realiza de acuerdo a sus propiedades y/o aplicaciones, según este criterio, comúnmente se les puede dividir en dos grandes grupos, tradicionales y avanzados. La cerámica tradicional está usualmente basada en la manipulación de arcillas y sílice, y en ocasiones tiende a ser comparada con el término de baja tecnología, sin embargo, avanzadas técnicas de manufactura son usadas. La cerámica avanzada a diferencia de la tradicional exhibe propiedades muy por encima de las mostradas por los cerámicos tradicionales, tales como, propiedades mecánicas superiores, resistencia a la corrosión/oxidación, resistencia eléctrica y propiedades magnéticas.

2.2 ALÚMINA

2.2.1 Alúmina como material cerámico

El término “alúmina” actualmente es usado indefinidamente en la literatura de cerámicos para denotar:

- 1) Materiales de aluminio de todos los tipos considerados en su conjunto
- 2) Anhídridos y óxidos de aluminio hidratados considerados indistintamente
- 3) Más comúnmente, el calcinado o sustancialmente óxidos libres de agua, sin distinción de sus fases presentes
- 4) Corindón o Alfa alúmina

La fórmula mediante la cual se conoce a la alúmina corresponde a “ Al_2O_3 ”. El verdadero significado es a veces difícil de distinguir y se tiene que determinar de acuerdo al contexto. En este trabajo nos referiremos a la alúmina en relación a la cuarta definición (alfa alúmina).

2.2.2 Propiedades de la alúmina

Las propiedades de la alúmina, dependen de la estructura o el arreglo atómico de las celdas unitarias. Las coordinaciones más comunes del aluminio en la alúmina son 4 y 6, dando origen a las formas tetraédricas y octaédricas respectivamente. En diferentes casos, en función de las condiciones de la génesis de los hidróxidos de aluminio precursores y/o del tratamiento térmico de deshidroxilación de los mismos. La proporción de las formas tetraédricas y octaédricas varía, mientras no se alcance la estructura termodinámica estable del equilibrio, la alfa alúmina, por lo que siempre existe una población de hidroxilos que compensan esa distorsión hasta alrededor de los 1000°C ^[18].

2.2.3 Hidróxidos y oxi-hidróxidos de aluminio

Los hidróxidos (HA) y oxi-hidróxidos de aluminio (OHA) son generalmente las sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de productos finales con mayor valor agregado. Tanto los HA, como los OHA tienen la característica de que son sustancias libres de aniones y/o cationes de sus sales iniciales. Los hidróxidos de aluminio de fórmula general $Al_2O_3 \cdot XH_2O$, donde $2 > X > 1$ se definen como compuestos boehmiticos con baja o poca cristalinidad que reciben el nombre genérico de Pseudoboehmita, boehmita micro cristalina o boehmita fibrosa. La distancia interplanar en la dirección $[0, 2, 0]$ en la Pseudoboehmita es 6.7 Angstroms, en comparación con 6.12 Angstroms que tiene la boehmita bien cristalizada (Linsen, B. G. ^[1]). La Pseudoboehmita, a diferencia de los Trihidróxidos (Gibbsita y Bayerita) y mono-hidróxidos (diásporo y boehmita), desarrollan una gran superficie específica de más de 200 m²/g, en comparación a los hidróxidos que es unos cuantos metros cuadrados por gramo. Los precipitados de HA y OHA pueden estar constituidos hasta por tres fases: amorfa, coloidal y cristalina (Vlasov y colaboradores ^[3]). Esto puede explicar un sin número de casos en donde los resultados, aparentemente obtenidos por diferentes investigadores en condiciones semejantes, no coinciden debido, posiblemente a la diferente proporción de las fases presentes, es decir, dependiendo de la proporción de cada fase, cada una se transforma según su propia secuencia de transformación y contribuye, de acuerdo con su contenido, en las propiedades del producto final seco (xero-gel) o activado.

2.2.4 Estructura cristalina de la α -alúmina

La α -alúmina posee una geometría trigonal con un centro romboédrico de bravais (grupo espacial R-3c (No. 167)) y tiene 10 átomos en su celda unitaria. Esta estructura esta descrita en detalle por M.L Kronberg. ^[2] La estructura de la α -alúmina 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 α -alúmina son:

$c = 1.297$ nm y $a = 0.475$ nm, con $c/a = 2.73$ ^[2] y 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, asociado con un modelo esférico.

2.2.5 Series de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio

Cada fase precursora (Gibbsita, Boehmita, Bayerita, Diásporo, etc.), de la alúmina activada, al ser calentada (activada) gradualmente hasta temperaturas elevadas (1000-1200°C), se transforma en una serie de fases intermedias metaestables o de transición. Las estructuras metaestables de la alúmina se pueden clasificar en dos grandes categorías ^[52]: de acuerdo al arreglo de los oxígenos (aniones); Cúbica centrada en las caras (fcc) y hexagonal compacta (hcp). De las estructuras de Al_2O_3 , basadas en un arreglo hcp de los aniones de oxígeno incluyen las γ , η (cúbicas), θ (monoclínica), y δ (tetragonal u ortorrómbica).

2.2.6 Secuencia de transformación de la alúmina

La secuencia de transformación es afectada no solamente por el tipo de material inicial, sino también por el grado de cristalinidad, velocidad de calentamiento e impurezas. La secuencia de transformación a la cual obedecen algunas de las fases precursoras de la alúmina se muestran en la Fig.II. La Boehmita muestra tres etapas o fases de transición antes de llegar a la fase final alfa-alúmina. La fase alfa se alcanza a una temperatura de 1200 °C aproximadamente, sin embargo las temperaturas de transformación pueden variar debido a las impurezas o combinación con otros componentes.

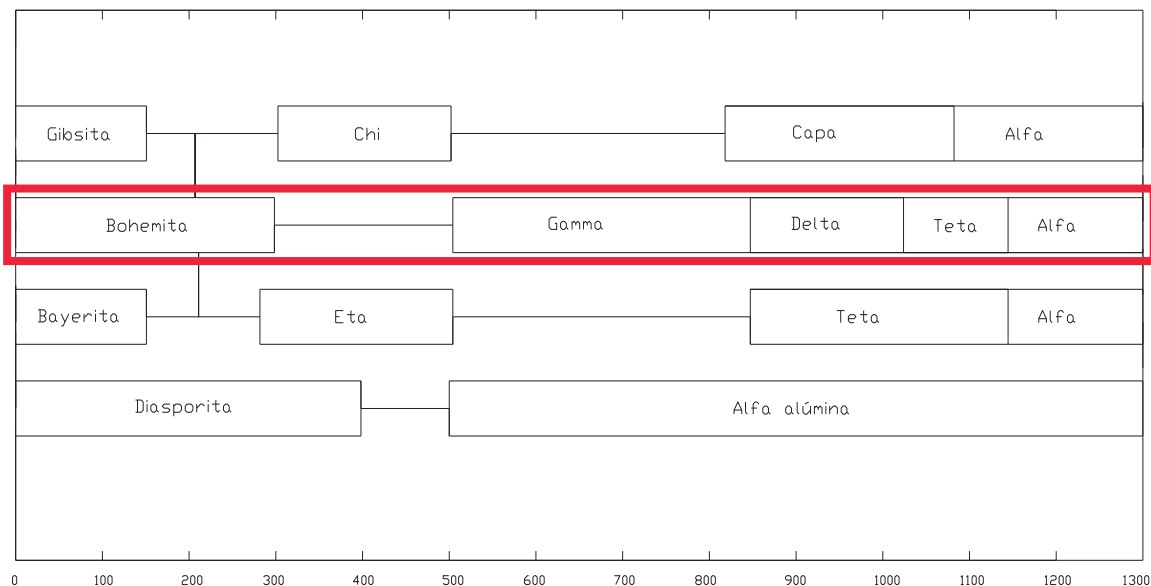


Fig.II. Secuencia de transformación de los hidróxidos de aluminio^[15].

Las temperaturas de las transformaciones de las fases de alúmina y sus fases precursoras pueden variar en función del tamaño del cristal, grado de cristalinidad y temperatura de calentamiento y de la presencia o ausencia de microporosidad en la fase precursora. Así, la boehmita bien cristalizada tiene un tamaño de cristal de 500 Å de diámetro mientras que la Pseudoboehmita lo tiene de 50 Å. Esto trae consigo, que al no tener la boehmita microporosidad, y que la Pseudoboehmita si la tiene, a la primera se le dificulta más la eliminación (deshidroxilación) de agua, por lo que, comparativamente con la pseudoboehmita, requiere de mayor temperatura (Kvashonskii, V. I. y sus colaboradores^[4]). En lo que respecta a la transformación térmica de las fases de los tri-hidroxidos, Gibbsita y Bayerita, para que esta se transforme en alúmina eta, se requiere, que sea de granulometría fina y de que haya un medio seco durante la deshidroxilación.

Las diferencias en las secuencias de transformaciones de fases dependen de la estructura de los precursores de alúmina, como ya se mencionó anteriormente. Los rangos de temperatura de estabilización, dados en las diferentes etapas de transición son aproximados y dependen,

entre otras cosas del grado de cristalinidad, la presencia de impurezas en los materiales precursores, y la historia térmica. Todas estas fases de alúmina son reproducibles y estables a temperatura ambiente, pero la secuencia de transformaciones de fase son irreversibles ^[5].

J. KUO, D. L. BOURELL (1997) ^[4], sintetizaron polvos de alúmina pura y alúmina-zirconia (8% Vol. Zirconia) vía sol-gel usando cloruros metálicos como precursores, dando seguimiento a la evolución de las fases durante la calcinación. Los resultados arrojaron que a una temperatura de 1300 °C en la muestra de alúmina, la fase presente era solamente alfa alúmina, mientras que en el compósitos se encontraban presentes la fase alfa alúmina y la zirconia tetragonal tal como se muestra en los difractogramas de las Fig.III.a y Fig.III.b.

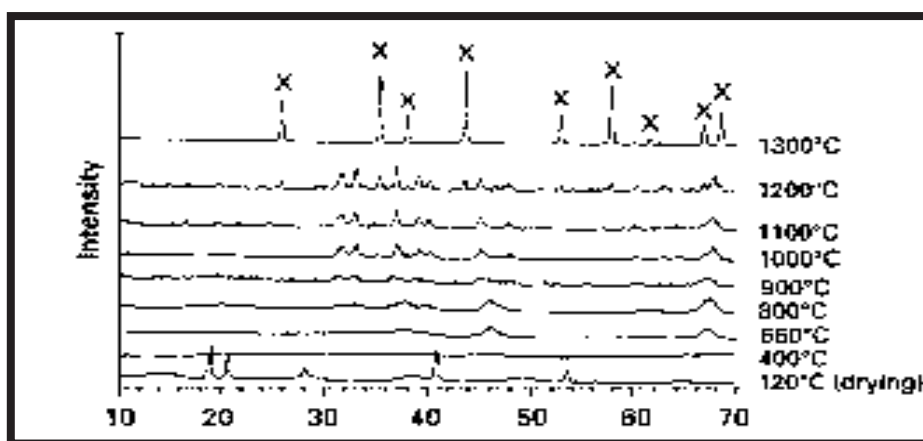


Fig.III.a. Evolución de fases en el polvo de alúmina pura. (x) alfa alúmina.

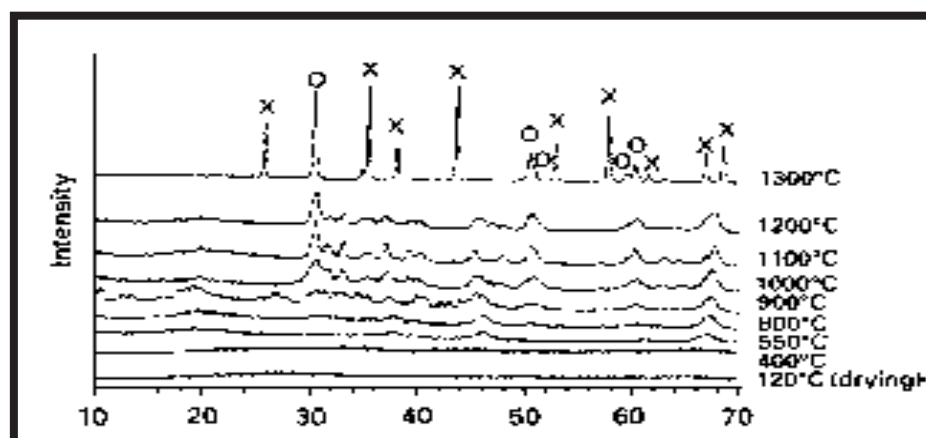


Fig.III.b. Evolución de fases durante la calcinación para el compósito alúmina 8% zirconia. (x) alfa alúmina, (o) zirconia tetragonal

2.2.7 Influencia de los parámetros de síntesis en la estructura del sol de boehmita

El efecto del tipo, concentración y temperatura sobre la formación del sol de boehmita fue investigado por Yoldas ^[12]. El tipo de ácido fue encontrado como un factor más importante que el pH del sistema. Una peptización completa fue observada cuando la concentración de ácido utilizada (HCl o HNO₃) variaba entre 0.03 y 0.1 mol de ácido por mol de hidróxidos. Parece ser que hay dos requerimientos para el tipo de ácidos que tienen que ser tomados en cuenta:

- 1) El anión del ácido debe de ser nanocomplejo con los iones de aluminio.
- 2) El ácido debe de ser suficientemente fuerte para producir el efecto de carga necesario.

2.3 PSEUDOBOEHMITA

Los oxihidróxidos de aluminio con fórmula general: Al₂O₃·xH₂O donde 1<x<2, es un componente cristalino que recibe el nombre de boehmita; sin embargo cuando este componente presenta mala o poca cristalinidad es llamado pseudoboehmita, el cual, bajo tratamientos térmicos sufre transformaciones estructurales similares a las de la boehmita ^[2]. Así la pseudoboehmita es un precursor común para las alúminas de transición y α-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.

2.3.1 Etapas de transformación de la pseudoboehmita

La pseudoboehmita sufre varias transiciones cuando es sometida a un tratamiento térmico (como se observa en Figura IV) mediante la siguiente secuencia de transformación, antes de la transformación a la fase final estable α -Al₂O₃ (estructura corindón):



Figura. IV. Secuencia de transformación de Pseudoboehmita.

La transformación de boehmita a γ -Al₂O₃ toma lugar a $\sim 450^\circ$ 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 cambia la densidad del cristal de 3.01 a 3.2 g/cm³, respectivamente. La transformación de alúminas de transición entre γ -, δ - y θ -Al₂O₃ 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 g/cm³ para la θ -Al₂O₃. La transformación de θ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃ por procesos químicos-húmedos (sol-gel), envuelve un proceso reestructivo muy significativo en la subred de oxígeno del empaquetamiento cúbico a empaquetamiento hexagonal compacto, donde generalmente se requieren temperaturas alrededor de $\sim 1200^\circ$ C para una transformación final a la fase termodinámicamente estable del corindón, además ocurre un encogimiento adicional para α -Al₂O₃ con una densidad teórica final de 3.986 g/cm³; por lo tanto se requiere de una considerable barrera de activación para poder sobre llevar dicha transformación ^[23].

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 de esto, 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 ^[23].

2.3.2 Obtención de pseudoboehmita

El método más reconocido industrialmente para la síntesis de hidróxidos de aluminio de pseudoboehmita es una precipitación periódica (cooprecipitación) de soluciones de aluminato de sodio con ácido o de soluciones de sales de aluminio (nitratos, sulfatos) con un álcali (NaOH, NaH_4OH); para el segundo caso, la pseudoboehmita es usada como el material de inicio para preparar las soluciones de compuestos de aluminio. Las condiciones de precipitación (pH, temperatura), tiempo y temperatura del envejecimiento del precipitado y otros parámetros del proceso, determinan las propiedades del hidróxido, así como la dispersión, estructura porosa etc.

2.4 LA ZIRCONIA

2.4.1 Generalidades

El dióxido de zirconio, ZrO_2 , se encuentra en el mineral badeleyita, que también se conoce como Brezelite ó Caldasite, y se encuentra en la naturaleza contaminadas con algo de zircón, sílice, óxidos de hierro, aluminio y titanio. El principal óxido de zirconio es la zirconia (ZrO_2). En el diagrama de fases zirconio-oxígeno se encuentra que el oxígeno disuelto en metal (especie alfa) forma soluciones sólidas.

2.4.2 Cristalografía y transformaciones de la fase zirconia

La zirconia pura tiene una estructura de fluorita distorsionada. La celda unitaria de la fluorita muestra un empaquetamiento cúbico centrado (fcc) en las caras, donde se encuentran los cationes. Un detalle notable es el gran hueco ubicado en el centro de la celda unitaria. La zirconia presenta el fenómeno de polimorfismo (Fig.V). Las formas polifórmicas 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.

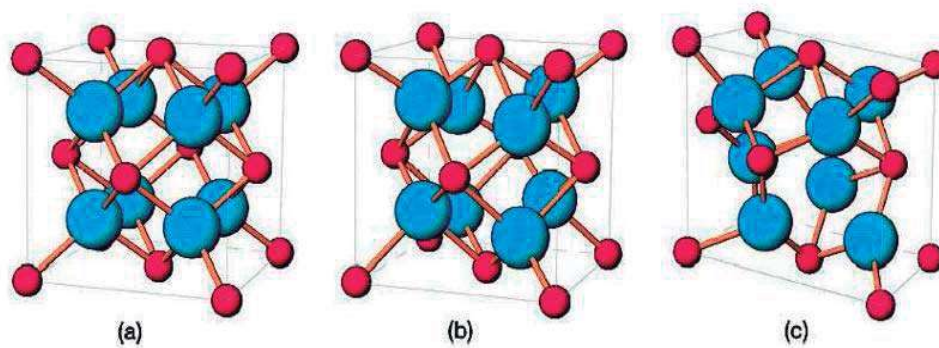


Fig.V. Estructuras cristalinas de la zirconia^[16]; a) Cúbica; b) Tetragonal; c) Monoclinica

- **Zirconia monoclinica.** La fase estable de la zirconia y la Badeleyita es la monoclinica, 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 (Fig.V.c).

- **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 (Fig.V.b).

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

2.4.3 Transformación de fases de la zirconia

La zirconia pura (no estabilizada) no puede ser utilizada para aplicaciones a altas temperaturas por las transformaciones de fase que presentan. A temperatura ambiente la fase estable de la zirconia es la monoclinica ($m-ZrO_2$) que con el incremento de temperatura hasta 1170 °C se transforma en la fase tetragonal (ZrO_2-t), mediante una transformación de tipo martensítico que involucra un cambio de volumen de alrededor de 4%, lo cual es desastroso para mantener la estructura de un material. A mayor temperatura a 2370 °C la zirconia tetragonal se transforma en la fase cúbica ($c-ZrO_2$) y, finalmente, funde a 2680 °C.

2.4.4 Estabilización de la zirconia

Como ya se mencionó la transición $m-ZrO_2$ a $t-ZrO_2$ conlleva un gran cambio de volumen. La transición a 1000 °C se debe evitar para poder usar la zirconia como un material cerámico. La adición de óxidos estabilizadores a la zirconia: CaO, MgO, Y_2O_3 , y tierras raras, como el Ce, Tb, Dy y Ho así como el aluminio y Sc, que modifican sensiblemente su microestructura, y por lo tanto, sus propiedades mecánicas y térmicas conducen 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.

Tabla I. Tipos de Zirconia^[19]

Material	Abbrev.
Tetragonal Zirconia Polycrystals	TZP
Partially Stabilised Zirconia	PSZ
Fully Stabilised Zirconia	FSZ
Transformation Toughened Ceramics	TTC
Zirconia Toughened Alumina	ZTA
Transformation Toughened Zirconia	TTZ

Garvie en 1972^[5], propuso que, de acuerdo con factores que controlan el intervalo de solubilidad en los sistemas aliados (Hume-Rotheri) 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. Dentro de los óxidos más utilizados inicialmente se encuentran los óxidos: Y_2O_3 , CaO, MgO, y posteriormente CeO_2 que asegura mayor estabilidad de la fase tetragonal o cúbica.

La zirconia estabilizada con Itria (Y_2O_3) forma el compuesto YSZ (zirconia estabilizada Itria) el cual se usara como dopante de la alúmina para formar una solución solida. Dependiendo de la cantidad de dopante necesaria se podrá constituir una sola fase 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, lo que resulta es una mezcla de fases que puede estar formada por soluciones sólidas monoclinica y tetragonal y/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 solida pero nunca reaccionar químicamente. El diagrama

de fases ZrO_2 - $YO_{1.5}$ (Fig.VI), proporciona el rango de composiciones para el cual se puede obtener una estructura tetragonal (t'). Dependiendo de las condiciones de procesamiento, del tamaño de partícula, del tipo de dopante adicionado y del tratamiento térmico durante o posterior a la sinterización puede contener también la fase tetragonal metaestable.

Se encontró que, generalmente una zirconia totalmente estabilizada en fase cúbica tenía más propiedades mecánicas ^[6], 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 mezcla de fases resultantes, lo cual es determinante de las propiedades finales del producto y, por lo tanto, del tipo de aplicación particular para la cual es adecuada este producto. En la Tabla II, se muestran algunas de las propiedades más importantes de algunos de los tipos de zirconias mencionados en la Tabla I. La zirconia es, por tanto, uno de los materiales en los que puede ser aplicado el concepto de diseño de materiales, de acuerdo al diseño y control de la microestructura y, por lo tanto, de las propiedades del producto final.

Tabla II. Propiedades de las Zirconias estabilizadas de mayor importancia^[19].

Propiedad	Y-TZP	Ce-TZP	ZTA	Mg-PSZ
Densidad ($g.cm^{-3}$)	6.05	6.15	4.15	5.75
Dureza (HV_{30})	1350	900	1600	1020
Resistencia a 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 ($MPa.m^{-1/2}$)	9.5	15-20	4-5	8-15
Coef. Expansión Térmica ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$)	10	8	8	10
Conductividad Térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	2	2	23	1.8

2.4.5 Zirconia estabilizada con Itria (YSZ)

La secuencia de transformación que se sigue para la obtención de la YSZ se muestra en la Figura VI ^[19].

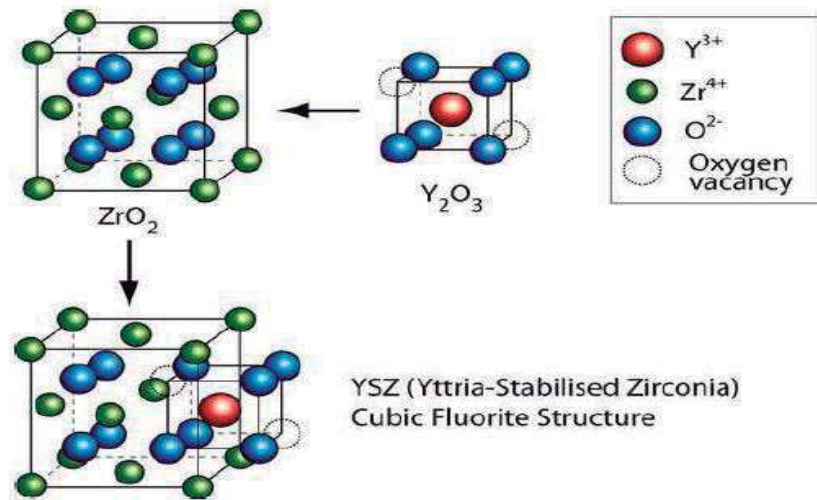


Fig.VI. Secuencia de formación de la estructura cristalina YSZ

El diagrama de fases para la zirconia y oxido de Itrio (Fig.VII), establece las fases que se encuentran presentes según la variación de composición y temperatura a la que se encuentre sometido el sistema.

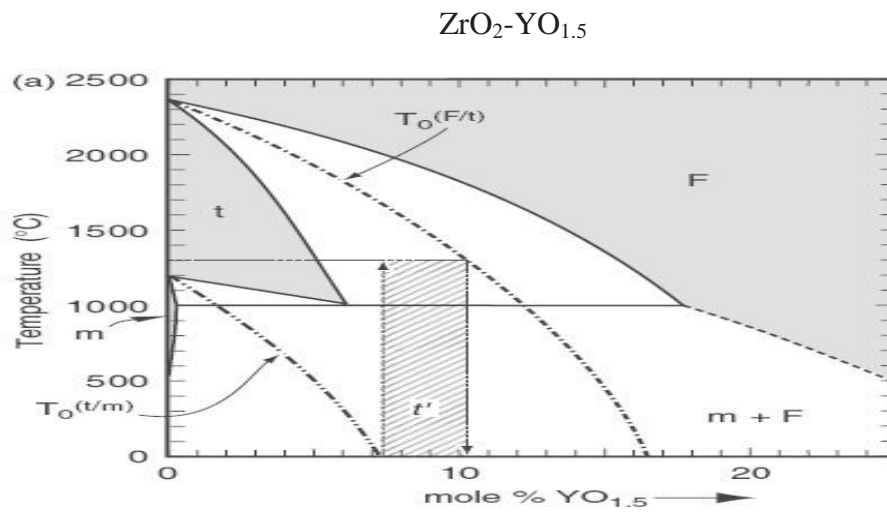


Fig.VII. Diagrama de fase $ZrO_2 - YO_{1.5}$ (estabilizador)

2.5 COMPÓSITOS ALÚMINA-ZIRCONIA

En la literatura existe gran variedad de rutas de síntesis del compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. En compósitos de matriz alúmina, la zirconia puede actuar como reforzante, ya que cumple la condición de Lange que estipula que la tenacidad a la fractura de la alúmina puede incrementarse sólo si el módulo de Young de las partículas dispersas de una segunda fase es el doble que el de la alúmina, como es el caso de la *alfa* - Al_2O_3 .

2.5.1 Relación microestructura-propiedades mecánicas y térmicas de compósitos de zirconia-alúmina

Muestras de zirconia-itria y de alfa-alúmina, además dos compósitos de zirconia-itria/alúmina, en los que la fase precursora de la alúmina fue pseudoboehmita sembrada fueron procesados. Las materias primas fueron ZrO_2 comercial (TZ-3YS,TOSOH), pseudoboehmita y *alfa*- Al_2O_3 (TAIMICRONTM-10) como siembra. La preparación de los polvos precursores de los compósitos con 0,15 y 90% en peso de ZrO_2 , se describe en un trabajo previo ^[20]. Los polvos iniciales se prensaron isostáticamente en frío a 200 MPa, se secaron y se sinterizaron a $3\pm\text{C}/\text{min}$ hasta $1500\pm\text{C}$ (ZrO_2 pura), $1450\pm\text{C}$ para el compósito con 90% en peso de zirconia y $1550\pm\text{C}$ para el compósito con 15% en peso de zirconia y para la muestra de Al_2O_3 pura.

De acuerdo a resultados obtenidos mediante la caracterización, se observó que los compósitos de matriz alúmina, la zirconia puede actuar como material de refuerzo debido a los mecanismos de endurecimiento por transformación y microagrietamiento que presenta la zirconia estabilizada en la fase tetragonal metaestable. El compósito con 90% zirconia presentó mejores valores de las propiedades mecánicas y la conductividad térmica, debido a su microestructura más fina y a la distribución de la Al_2O_3 .

El compuesto con 90% en peso de zirconia mostró una microestructura submicrónica más fina que la ZrO_2 pura debido a la menor temperatura de sinterización, aunque presenta cierta porosidad intergranular submicrónica. En el compuesto con 15% de ZrO_2 (matriz alúmina) se observó cómo la ZrO_2 evita el crecimiento de grano de la alúmina y la formación de plaquetas características de ésta. Sin embargo, en este compuesto no se pudo evitar el microagrietamiento presente también en la muestra alúmina pura, debido a la deshidroxilación térmica de la pseudoboehmita. También se midió la tenacidad a la fractura (KIC), la cual resultó mayor en ambos compósitos respecto a las muestras puras, o sea, las partículas de un óxido refuerzan la matriz del otro ^[20].

2.5.2 Preparación y propiedades mecánicas del compuesto 10% vol. Zirconia-alúmina mediante el proceso de co-extrusión

Compósitos 10 % volumen zirconia/alúmina pueden ser fabricados mediante co-extrusión repetida.

Compósitos sin fractura con un diámetro de la fibra de 20 micras se obtuvieron después de la tercera extrusión. La resistencia a la fractura se incrementó mediante la introducción de filamentos finos de zirconia en la matriz de alúmina ^[22].

2.5.3 Efecto de la composición y proceso de sinterización en las propiedades mecánicas y tensiones residuales en materiales compuestos de alúmina-zirconia

Muestras de alúmina reforzada con zirconia, pequeñas cantidades de cromia y la fase cristalina magnetoplumbite tipo (CeMgAl₁₁O₁₉) han sido preparados y procesados bajo diferentes condiciones. Las propiedades mecánicas como la dureza y resistencia a la fractura se examinaron en función de diferentes parámetros. A modo de ejemplo, resistencia a la fractura se incrementó por la adición cromia, además el refuerzo suprimió la transformación zirconia tetragonal (t-zirconia) zirconia-monoclínica (m-zirconia). Además, la transformabilidad de la zirconia tetragonal y la tensión residual en la fase de alúmina

fueron examinados por Raman. En particular, la medida en que t-zirconia se transforma en m-zirconio se determinó por espectroscopia Raman, y la transformabilidad se correlacionó con la tenacidad de fractura. Se demostró que el contenido monoclinica y la tenacidad se correlacionaron de forma lineal y los resultados experimentales se compararon con modelos que ya están disponibles para materiales a base de óxido de zirconio. Por otro lado, las tensiones residuales originadas por el mecanismo de transformación de endurecimiento se correlacionaron con la transformabilidad de la fase tetragonal.

2.6 LA RUTA 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 ^[13]. El 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). El 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 ^[14]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes 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 obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

Un sol: es una suspensión coloidal de partículas solidas 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 ^[24].

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, materiales como gelatina. Así un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrando una fase líquida continua, ambos de dimensiones coloidales ^[24].

2.6.1 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 los soles; 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 ^[24].

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 clusters por condensación o por agregación de partículas, hasta que estos topan o chocan; después se forman uniones entre los clusters para producir un solo cluster gigante llamado gel. Al momento que el gel se forma, algún cluster podría estar presente en la fase sol, enredado, pero no atado al cluster 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 clusters para crear el cluster 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 ^[24].

Envejecimiento: El envejecimiento de una solución permite la reorganización de la estructura por disolución y reprecipitación, resultando en un producto cristalino o amorfo; por lo tanto involucra un proceso de cambio después de la gelación que es caracterizado como ^[24]:

- 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.

2.6.2 Síntesis de polvos de zirconia por sol-gel

El método sol-gel permite control en la textura, la composición, homogeneidad y propiedades estructurales del sólido final (Brinker y Scherer, 1990). Normalmente las fases cristalinas de la zirconia se presentan arriba de 1170 °C (Clough, 1985), sin embargo, utilizando el método sol-gel, es posible encontrar fases cristalinas de zirconia a temperaturas menores. Zhaoqi, (1997) reportó fases cristalinas de zirconia por el método sol-gel, obtenida de n-protóxido de circonio entre 400 °C y 900 °C ^[21].

2.7 SINTERIZACIÓN

Muchos de los cerámicos avanzados empiezan en forma de polvo, se mezclan con un lubricante para mejorar su compactación, y se presentan para darles forma, la cual una vez comprimida, se sinteriza para que se desarrolle la microestructura y propiedades requeridas. No se desea la vitrificación y en vez de ello se consigue la resistencia deseada mediante la difusión^[7].

Durante el sinterizado, primero los iones se difunden a lo largo de los bordes y superficies de grano, hacia los puntos de contacto entre partículas, generando puentes y conexiones entre granos individuales tal como se ejemplifica en la fig.VIII.

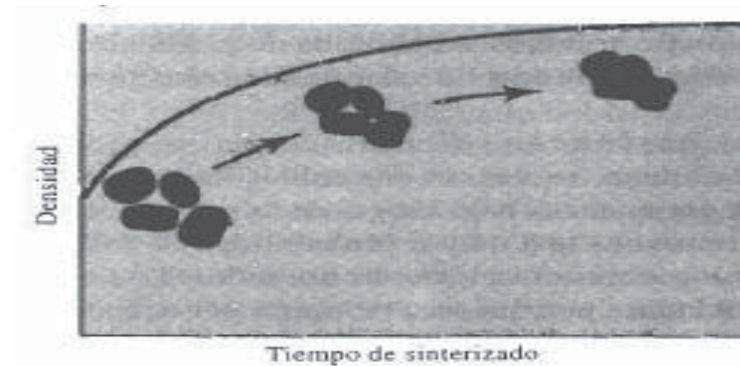


Fig. VIII. Mecanismo de sinterización.^[7]

Una difusión de los bordes de grano reduce los poros, incrementando la densidad y, al mismo tiempo, los poros se hacen más redondos. Partículas inicialmente más finas y temperaturas más altas aceleran la velocidad de reducción de poros.

Incluso después de largos tiempos de sinterizado todavía podría quedar porosidad en la pieza cerámica y la probabilidad de falla puede ser muy alta. Es posible agregar aditivos a las materias primas para facilitar el desarrollo de una máxima densidad. Sin embargo estos aditivos del sinterizado típicamente realizan lo anterior introduciendo una fase vítrea de

bajo punto de fusión. Aunque se consigue minimizar la porosidad, otras propiedades, como la resistencia a la termofluencia, se deterioran.

2.8 PROPIEDADES MECÁNICAS

2.8.1 Tenacidad a la fractura

La Tenacidad a la Fractura es 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 (*Meza*, 2001). A pesar de esto y de que el método no ha sido normalizado, sigue siendo utilizado dada su relativa facilidad de aplicación (*Orlovskava et al.*, 2000; *Pardo et al.*, 1991).

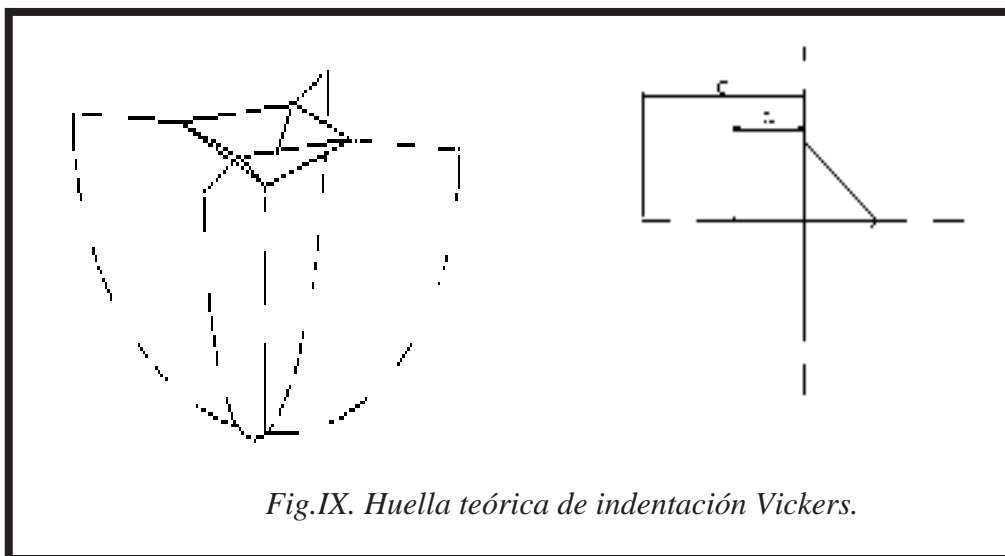
2.8.2 El método IF

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 VIII). 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 (*Anstis et al.*, 1981) y la ecuación 2 (*Evans y Charles*):

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

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

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 IX.



III. METODOLOGÍA

Para el procesamiento de los medios de molienda se trabajó bajo la siguiente metodología. A continuación se mostrara detalladamente cada uno de los pasos que se llevaron a cabo durante esta investigación. Además, se presentan a manera de comparativo dos rutas de procesamiento, tanto la ruta convencional como la ruta alterna.

3.1 Ruta alterna

En el diagrama de la Fig.1 se muestra la ruta de procesamiento alterna que se ha propuesto para esta investigación. Iniciando por la síntesis de los precursores; Pseudoboehmita y Zirconia estabilizada con Itria, los cuales son mezclados mediante tratamiento mecanoquímico mediante la ruta química sol-gel y posteriormente son goteados en una columna que contiene un medio orgánico (hexano) y una solución amoniacal para formar los aglomerados esféricos. Una vez obtenidos los aglomerados, se llevan a una estufa de secado donde permanecerán por 24 hrs para eliminar el agua residual. Ya secos los aglomerados se procede con la etapa de calcinación a temperaturas de 800°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300 °C y sinterización a 1550°C. Finalmente las muestras son sometidas a un tratamiento térmico y caracterizadas.

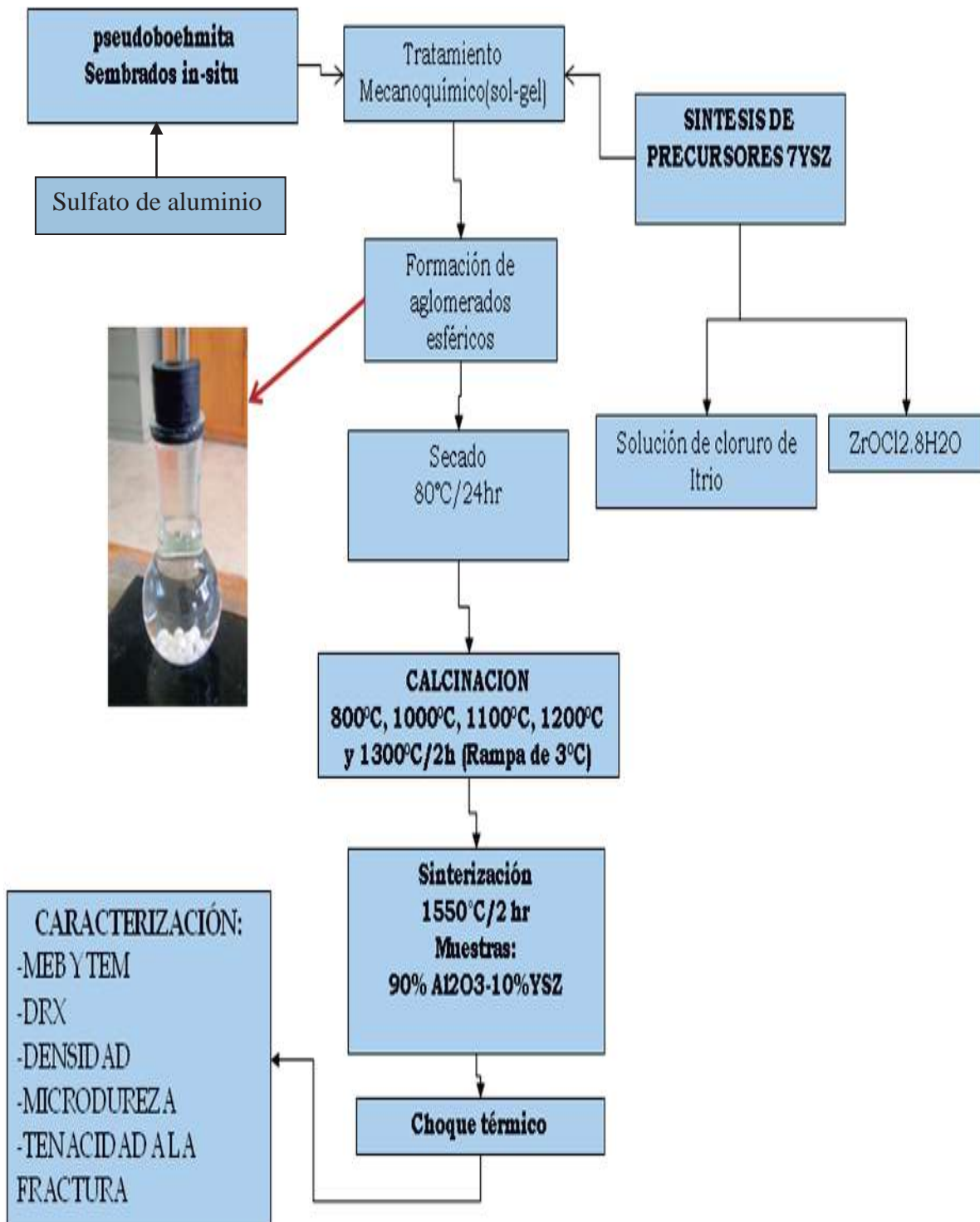


Fig.1.Ruta alterna de procesamiento.

3.2 Ruta convencional

En el diagrama de la Fig.2 se muestra la ruta convencional de procesamiento. Iniciando por la síntesis de los precursores; Pseudoboehmita y Zirconia estabilizada con Itria, el polvo de pseudoboehmita se mezcla mediante tratamiento mecanoquímico mediante la ruta química sol-gel. El polvo de zirconia estabilizada con Itria se calcina y se mezcla con el gel de pseudoboehmita. Posteriormente son goteados en una columna que contiene un medio orgánico (hexano) y una solución amoniacal para formar los aglomerados esféricos. Una vez obtenidos los aglomerados, se llevan a una estufa de secado donde permanecerán por 24 hrs para eliminar el agua residual. Ya secos los aglomerados se procede con la etapa de calcinación a temperaturas de 800°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300 °C y sinterización a 1550°C. Finalmente las muestras son sometidas a un tratamiento térmico y caracterizadas.

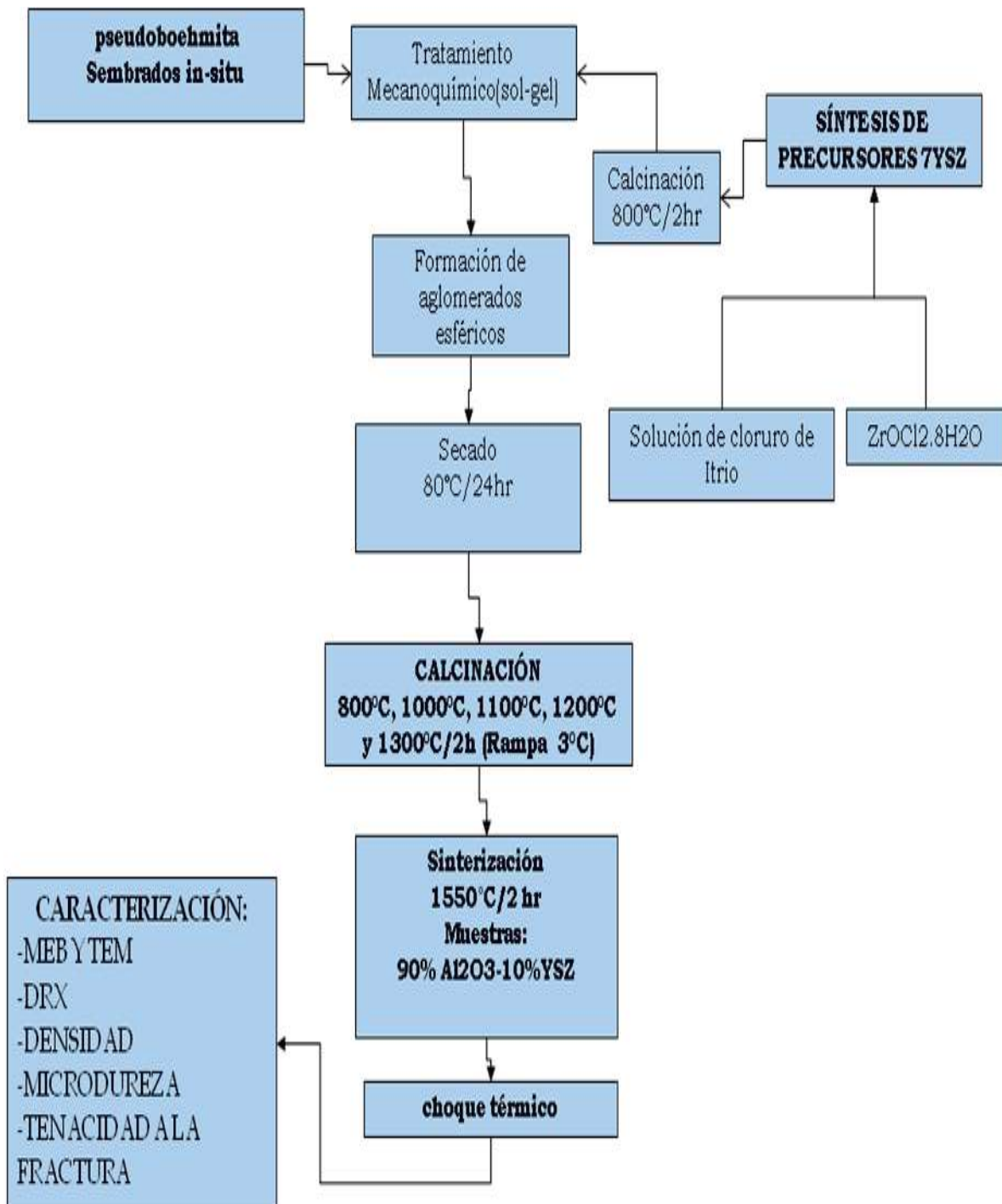


Fig.2.Ruta convencional

3.3 Síntesis de Pseudoboehmita

Para llevar a cabo la síntesis de polvo precursor de pseudoboehmita, se parte 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°C por 2 h, dejando en reposo por 24 h para su total sedimentación. 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 amoniacal gas en medio acuoso, manteniendo un pH entre 9-11 y cuidando que la temperatura permanezca a 70°C . El producto final obtenido es un precipitado blanco. La torta o precipitado se lavó exhaustivamente con agua amoniacal caliente. Las reacciones que ocurren son:



3.4 Síntesis de YSZ

Para la síntesis del precursor YSZ, se parte del compuesto $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, para lo cual se toma una cantidad equivalente a 15.8197 gr que se mezclara con 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 $\text{YO}_{1.5}$ respecto a la relación ZrO_2 - $\text{YO}_{1.5}$ (37.6 ml de solución de Y_2O_3), manteniendo una agitación constante. Continuamente, se adiciona poco a poco hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta alcanzar un $\text{pH}=9.5$. Una vez realizada la formación del precipitado, se filtra y se realizan varios lavados con agua destilada. El número de lavados realizados será determinado por la solución resultante de dicho lavado, ya que esta debe de quedar libre de cloruros, no debe reaccionar (aparición de turbidez blanquecina) al adicionar nitrato de plata en solución (AgNO_3).

3.5 Secado



Inmediatamente después de la síntesis de los precursores, los polvos se llevan directamente a una estufa de secado (Fig.3) a donde permanecerá durante un periodo de 24 horas a una temperatura constante de 80 °C, con el fin de eliminar el agua residual contenida.

Fig.3.Estufa de secado.

3.6 Tratamiento mecanoquímico

Para llevar a cabo el tratamiento mecanoquímico fue necesario tamizar los polvos tanto de pseudoboehmita como de YSZ. A continuación se mezcló con agua hasta obtener una composición al 13 % en sólidos la pseudoboehmita, 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. Durante el proceso de dispersión se agregó agua destilada continuamente hasta la formación de la suspensión que posteriormente será goteada dentro de una columna de aglomeración a través de un dispositivo alimentador.

3.7 Formación de aglomerados esféricos

Se acondicionó una columna de aglomeración (Fig.4) de 1 m de longitud donde se hizo gotear la suspensión a través de una jeringa como dispositivo alimentador. Dentro de la columna se tienen dos medios inmiscibles; un medio orgánico en la parte superior que permite la formación de los aglomerados, y la parte inferior una solución amoniacal la cual confiere cierta resistencia en verde a los aglomerados donde además permanecen en maduración por un periodo de 20 minutos y se neutralizan. El periodo de maduración es necesario para que los aglomerados adquieran la resistencia suficiente y no pierdan su

forma esférica al momento de ser extraídos de la solución amoniacal. Pasado el tiempo de maduración se lavan los hidrogeles esféricos con agua destilada y se dejan secar al ambiente por 24 hrs.

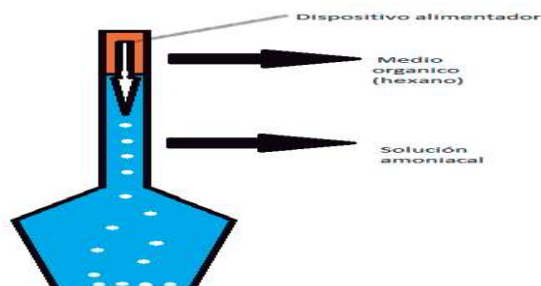


Fig.4. Columna de aglomeración.

3.8 Calcinado y Sinterización



Fig.5. Mufla de calcinación.

Transcurridas las 24 hrs, se colocan las muestras en una estufa de secado a 100°C por 24 hrs. Los aglomerados obtenidos fueron posteriormente calcinados en una mufla (Fig.5) a 800° , 1000° , 1100° , 1200°C y 1300°C por 1 hr, con una velocidad de calcinación de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con la finalidad de observar la secuencia de transformación a las fases presentes. Por último, se sinterizó a una temperatura de $1550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, con una velocidad de sinterización de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.9 Densidad

El valor de la densidad es un parámetro muy importante a medir, ya que éste va ligado estrechamente a la porosidad del material. Se calculó la densidad del material (principio de Arquímedes) procesado por la ruta alterna, comparándose con los valores resultantes arrojados en trabajos previos para el compuesto procesado convencionalmente y alúmina pura.

3.10 Tratamiento térmico

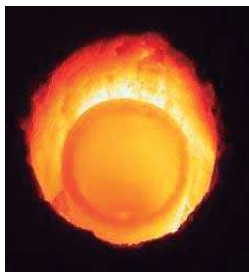


Fig. 6. Tratamiento
térmico

El tratamiento térmico (Fig.6) consiste en un cambio drástico de temperaturas al que es sometido un material. Un calentamiento por debajo de la temperatura de sinterización, y posteriormente una exposición a temperatura ambiente revelan la microestructura del material debido al choque térmico que sufre el material.

3.11 Montaje y preparación de muestras



Fig.7. Montaje de medios
de molienda

El montaje de los medios de molienda (Fig.7) se llevó a cabo en una resina de Fibra de Vidrio. Un aproximado de 16 aglomerados se colocan en un molde donde serán cubiertos por la resina.



Fig. 8. pulidora de disco

Cuando la resina está completamente seca se procede con la etapa de desbaste y pulido, para esto se utilizan lijas para metal de diferentes medidas en el siguiente orden: 600, 1200, 1500, 2000. Una vez alcanzado un buen pulido, se utiliza una pulidora de disco automática (Fig.8) y pasta de diamante de 1 micra, 0.5 micras y finalmente sílica coloidal (Durante la etapa de pulido con pastas de diamante se aplica alcohol isopropílico para mantener una superficie húmeda y facilitar el pulido). Una vez que se tiene una superficie completamente plana se continúa con la caracterización del material.

3.12 Caracterización

3.12.1 Microscopio electrónico 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 ^[8]. Para esta investigación se utilizó un microscopio JEOL 6400.

Procedimiento de preparación de muestras para MEB

La preparación de una muestra para MEB consiste en el montaje de los medios de molienda en una resina y su posterior pulido para alcanzar una superficie lo más plana posible. Por último se somete a la muestra a un proceso de metalizado.

3.12.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento científico que utiliza electrones en lugar de luz para examinar objetos en resoluciones muy altas, además proporcionan 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 100,000 X y resoluciones en el rango nanométrico.

Preparación de muestras para TEM

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 seco y se colocó en el porta-muestras del equipo para su análisis.

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

3.12.3 Microdureza



Fig.9.Indentador Vickers

Para obtener la dureza Vickers (indentador Vickers Fig.9) de 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 dos diagonales de la impronta dejada, con ayuda de un microscopio. El valor medio de las diagonales (d) y el valor de la carga se sustituyen en la fórmula de trabajo para obtener el valor de la dureza Vickers ^[10].

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

Fórmula para el cálculo de la dureza Vickers ^[25]

La tenacidad a la fractura se calcula de manera similar haciendo uso de las longitudes de las grietas formadas en cada una de las esquinas de la huella dejada por la indentación. Este método se explica detalladamente en el apartado referente a las propiedades mecánicas (2.8.2).

Preparación de muestras para Microdureza

La preparación de las muestras donde se medirá la microdureza, al igual que para MEB, consiste en el montaje de los medios de molienda en la resina, así como el pulido de la superficie.

3.12.4 Difracción de Rayos X (DRX)



Las fases del material se determinaron mediante DRX en un difractómetro de rayos X SIEMENS D5000 (Fig.10), con tubo de cobre, filtro de níquel, $K\alpha = 30$, además se empleó el software DIFRACT/AT.

*Fig.10. Difractómetro
de rayos X*

Mediante el DRX se obtuvieron los difractogramas que ayudaron a determinar las fases presentes en el material. Se llevaron a cabo análisis a 800, 1000, 1100, 1200 y 1300°C.

Preparación de muestra

El DRX puede ser utilizado para caracterizar muestras sólidas de hasta 1 milímetro cuadrado. La preparación de la muestra consiste únicamente en la pulverización del material.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Difracción de rayos x

Determinación de fases

La Figura 11, muestra los patrones de difracción del material sin refuerzo y reforzados, estos difractogramas nos servirán para establecer las fases presentes en el material durante el proceso de sinterización, así como la temperatura a la que cada fase se hace presente. La fig.11.a corresponde al material Al_2O_3 sin refuerzo y se observa que a la temperatura de 1000° grados la única fase presente es θ , a los 1100°C la fase alfa comienza a aparecer, y es hasta los 1200°C cuando la fase θ desaparece por completo, dando lugar a una transformación completa de fase α de la alúmina. En el material reforzado por la ruta alterna (Fig.11.b), se tienen las fases para las temperaturas de 800°C , 1000°C y 1100°C . La fase que predomina a temperaturas de 800°C y 1000°C es la fase θ para la alúmina, mientras que la zirconia permanece en su fase tetragonal desde los 800°C . Al llegar a la temperatura de 1100°C comienzan a aparecer algunos picos pertenecientes a la fase α -alúmina, lo que nos indica que la transformación $\theta \rightarrow \alpha$ -alúmina ha iniciado. En la Fig.11.c se observa que a la temperatura de 1200°C aun no se tiene una transformación completa de θ -alúmina $\rightarrow \alpha$ -alúmina ya que aun se presentan picos de la fase θ -alúmina; hasta los 1300°C se observa una transformación completa a la fase α -alúmina; en cuanto a t'-zirconia sus picos se encuentran bien definidos y no se muestra la presencia de otras fases, cabe señalar que se ha establecido que a partir de los 800°C la zirconia se transforma completamente su fase tetragonal ^[6]. Por lo tanto la adición de partículas de zirconia en la matriz de alúmina retrasa la velocidad de transformación de $\theta \rightarrow \alpha$ -alúmina y por consiguiente afecta la cinética de sinterización lo que se corrobora con las micrografías obtenidas por MEB.

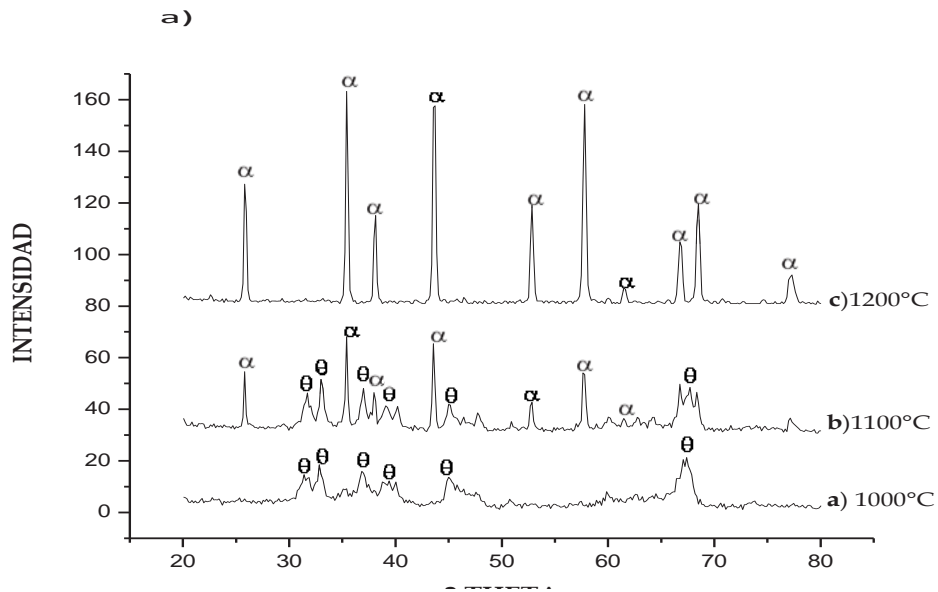


Fig.11. a) Patrones de difracción para una muestra de Al_2O_3

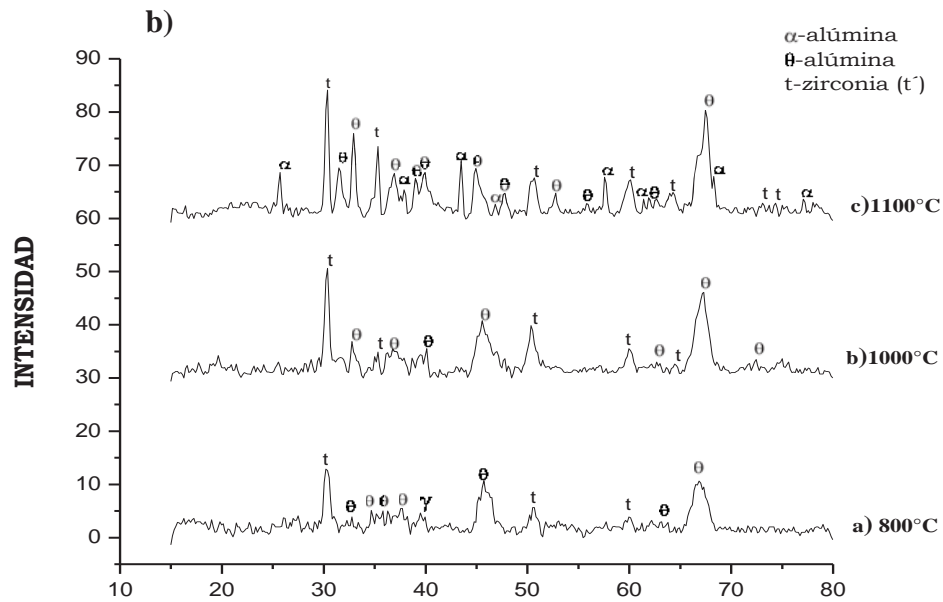


Fig.11. b) Patrones de difracción para una muestra de AlZV (800 °C; 1000 °C; 1100 °C)

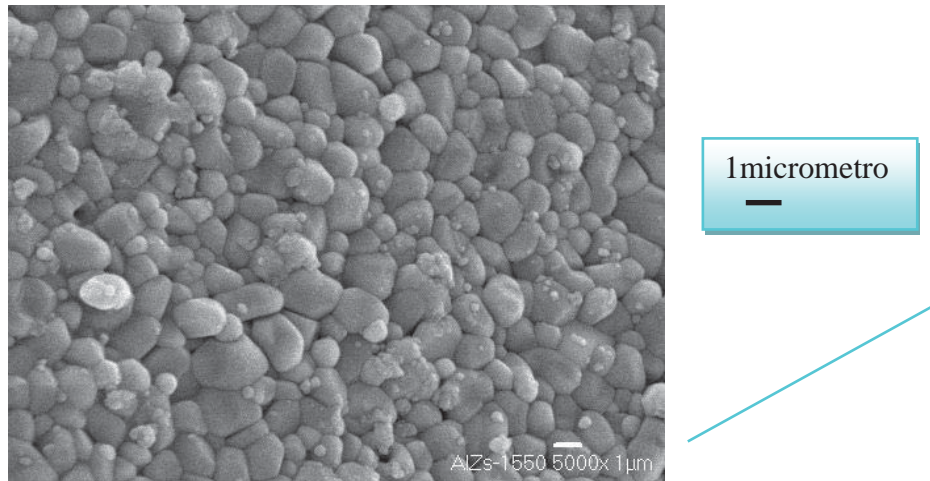


Fig.12. Micrografía de la superficie de una muestra ALZV tomada a una ampliación de 5000x en MEB.

En la Figura 13.a se presenta una imagen de la superficie de una muestra de AlZV a 10000X después de ser sometida a tratamiento térmico (exposición a cambio drástico de temperaturas), el cual es aplicado para revelar la microestructura de los materiales, y tener una perspectiva más clara y precisa de algunas de las características importantes del material. Es fácilmente distinguible que se tienen dos tipos de porosidades; intergranular y transgranular, fenómeno que se presenta tanto en el material procesado convencionalmente (AlYSZ-Fig.13.c) como en el procesado mediante la ruta alterna (AlZV-Fig.13.a). La porosidad transgranular se presenta cuando varios granos se sinterizan por sus costados, pero no llegan a crecer lo suficiente por la parte interior de estos tal como se muestra en la Fig.13.a. La porosidad intergranular aparece en las fronteras de los granos. Las micrografías 13.b y 13.c fueron tomadas a una ampliación de 5000x, por lo tanto, se puede comparar el tamaño de grano entre dichas muestras. Para la micrografía correspondiente a la muestra AlZV se tiene un tamaño promedio de grano más pequeño, aproximadamente un 12 % y una morfología más homogénea relacionado a un mayor efecto de la adición de partículas de zirconia en forma in-situ (en verde), ya que estas inhiben el crecimiento de grano anormal de la matriz de alúmina. La ruta convencional (AlYSZ) presenta un tamaño de grano más grande relacionado por consiguiente a un menor efecto de la adición de

partículas de zirconia (calcinado) por la ruta convencional. En la Figura 13.b se puede ver la Técnica de los interceptos usada para la medición del tamaño promedio de grano.

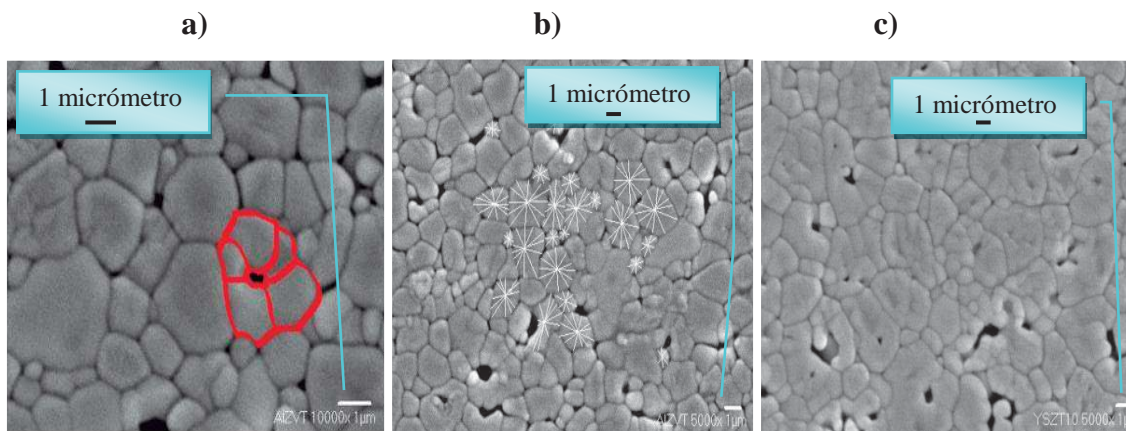


Fig.13. a) Micrografía de la superficie AlZV; b) Muestra AlZV para medición de tamaño de grano (5000x); c) Micrografía de muestra AlYSZ (5000x).

A continuación se muestra una Tabla 1 con los valores de tamaño de grano promedio para las muestras de Al_2O_3 , AlYSZ (trabajos previos) y AlZV. El tamaño de grano promedio obtenido para las muestras reforzadas con zirconia, tanto para AlYSZ como AlZV, es muy pequeño y similar, teniendo una variación del orden de $0.17 \mu\text{m}$ aproximadamente a favor de la muestra procesada convencionalmente. La disminución de tamaño de grano se atribuye al efecto causado por la zirconia, la cual inhibe el crecimiento de grano en gran magnitud.

Tabla 1. Tamaño promedio de grano.

Medio de Molienda	Tamaño promedio de grano (μm)
Al_2O_3	20
AlYSZ	1.56
AlZV	1.39

En la micrografía de la Fig.14., se comparan muestras de AlZV, AlYSZ y Al₂O₃, fig. a), b) y c) respectivamente. El alto grado de porosidad que se presenta para la muestra AlYSZ y más aun para AlZV, es atribuido a que la cinética de sinterización disminuyó por efecto de la adición de las partículas de zirconia, así como las modificaciones realizadas en la ruta alterna de procesamiento (AlZV), comportamiento que se observa en los patrones de difracción de rayos X. En ocasiones es bueno tener un grado de porosidad, sin embargo, cuando la porosidad es muy alta, las propiedades físico-mecánicas del material tal como el módulo de elasticidad, dureza y tenacidad a la fractura pueden decrecer al aumentar la porosidad [9]. Sin embargo no podemos generalizar este fenómeno, ya que, el tamaño y la forma de los poros afecta de diferente manera las propiedades mecánicas del material. En la Fig.14.b se tiene una muestra de alúmina pura. Comparativamente se puede observar la gran diferencia en el tamaño de grano, así como el tipo de crecimiento que se presenta. La alúmina tiende a crecer de manera alargada en forma de plaquetas en un rango de 30 a 40 micrómetros aproximadamente y con un grado de porosidad muy bajo. Las micrografías de las Fig.14.a y 14.c pertenecen a las muestras de AlZV y AlYSZ tomadas a una ampliación de 1500x. La tendencia de crecimiento granular es muy similar en ambas muestras y completamente distinta al crecimiento de la alúmina pura. El crecimiento se da en forma de óvalos irregulares, fenómeno que se atribuye a la adición de zirconia.

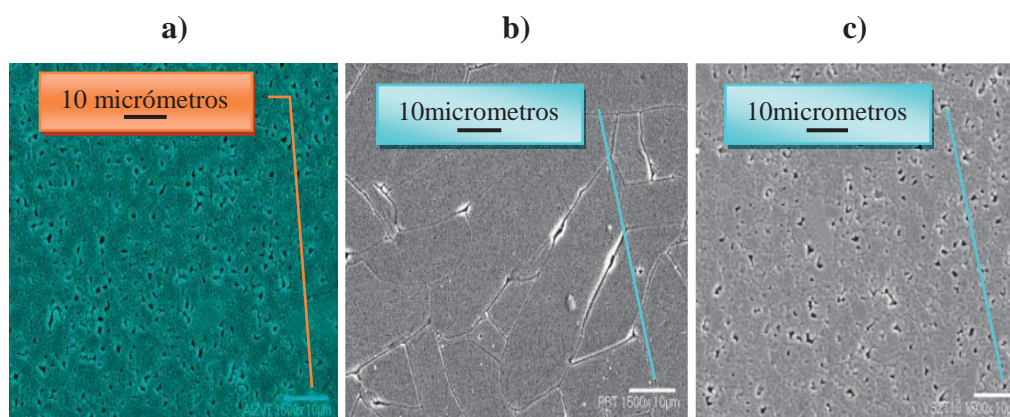


Fig.14. a) Muestra de AlZV (1500x).MEB.; b) Micrografía de Al₂O₃ pura (1500x) MEB.; c) Micrografía de AlYSZ (1500x).MEB.

Para calcular las propiedades de dureza y tenacidad a la fractura, se llevo a cabo un ensayo de dureza tipo Vickers, que consiste en la penetración de un diamante piramidal como aparece en las imágenes de las Figura 15. En la micrografía de la fig.15a., se puede observar la huella realizada a una carga de 1 kg, en la muestra procesada con polvos en verde (AlZV) a una ampliación de 1500x. La fractura que presenta esta indentación se expande entre las fronteras de grano (intergranular) debido a que el tamaño de grano es muy pequeño. En la fig.15.b se indentó una muestra de Al_2O_3 a una carga de 1kg, el tipo de fractura que se presenta es intragranular porque se propaga a través de los granos y no a lo largo de las fronteras como en la Fig.15.b También se puede ver un fenómeno de desconchamiento (chipping), donde la indentación provoca un efecto de rebote y hace que los granos se desprendan. El efecto de desconchamiento se debe al tamaño y la forma adoptado por los granos, ya que al aplicarse una fuerza sobre uno de los extremos, la fuerza aplicada produce un efecto de palanca sobre los granos, provocando el desprendimiento de estos. En la Figura 15.c se observa uno de los fenómenos más importantes producidos por la adición de la zirconia; el aumento de la tenacidad a la fractura del material. La propagación de la grieta se inhibe al momento de chocar con las partículas de zirconia. Este efecto se debe a que la zirconia, al poseer una mayor tenacidad a la fractura, tiene la capacidad de absorber una mayor cantidad de energía sin llegar a fracturarse, por lo tanto, la tenacidad de nuestro material (AlZV) aumenta con respecto al de la alúmina pura y se mantiene igual respecto a la del material procesado por la ruta convencional (AlYSZ).

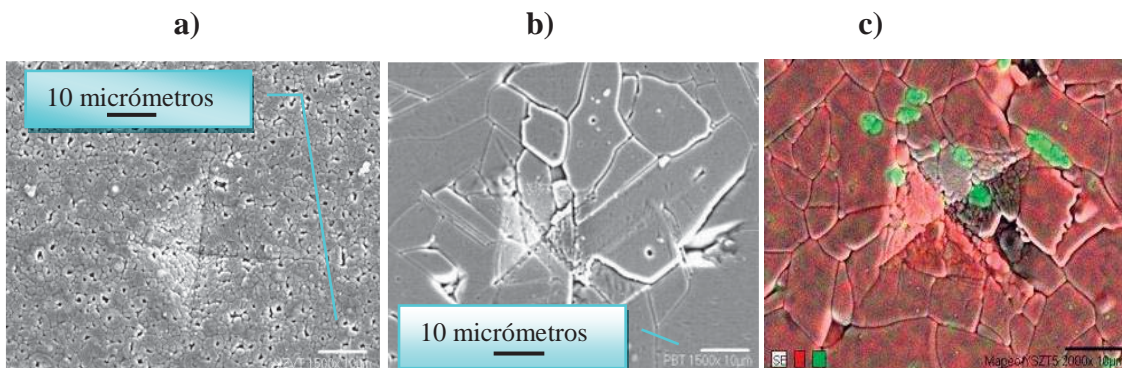


Fig.15. Huellas por Indentación tipo Vickers. a) Muestra de AlZV (1500x).MEB; b) Muestra de Al_2O_3 (1500x).MEB. c) Muestra de AlYSZ (2000x).MEB.

A continuación, en la Tabla 2 se muestran los valores de dureza, tenacidad y densidad teórica y aparente obtenidos en las diferentes muestras. Se observa que la densidad de los medios con y sin refuerzo se mantuvo casi constante para todas las composiciones, sin embargo, el mayor efecto de las partículas de zirconia se observó en los resultados obtenidos de dureza Vicker's la cual disminuyó en los medios reforzados en comparación a los medios sin refuerzo, lo que era de esperarse ya que la dureza de la zirconia tetragonal es mucho menor que la de alúmina y al adicionar partículas de zirconia en la matriz de alúmina, esta decreció su valor (los valores de dureza se obtuvieron con el equipo de indentación Vickers). Se observa también claramente un incremento en la tenacidad del material conforme se aumenta la cantidad de zirconia adicionada. La mayor tenacidad se presenta en la muestra AIYSZ (ruta convencional), sin embargo es casi idéntica que la tenacidad resultante en el material AIZV (ruta alterna).

Tabla 2. Propiedades físico-mecánicas de medios de molienda de alúmina.

Medios de molienda	Densidad teórica	Densidad aparente	Dureza(Gpa)	Tenacidad a la fractura(Mpam ⁵)
Al ₂ O ₃	3.98	3.75	14.14	5.5
AIYSZ	4.133	3.77	13.23	8.8
AIZV	4.128	3.74	11.26	8.7

Al ₂ O ₃	alfa-alúmina pura
AIYSZ	ruta convencional
AIZV	ruta alterna

En la imagen de la fig.16 se realizó un mapeo químico sobre una muestra de AlYSZ, esto con el fin de determinar la composición del aglomerado de partículas presente. Se determinó que el aglomerado está conformado por pequeñas partículas de zirconia. Este defecto en el material se debe a que durante el tratamiento mecano-químico de sol-gel no se llevo a cabo una buena dispersión. La aglomeración de partículas puede afectar de manera no favorable algunos de los efectos esperados por la adición de zirconia, tal como: refinamiento de grano y homogenización del material. Por lo tanto, se puede concluir que la dispersión correcta de las partículas de zirconia es indispensable para mantener algunas de las propiedades importantes del material (fig.16)

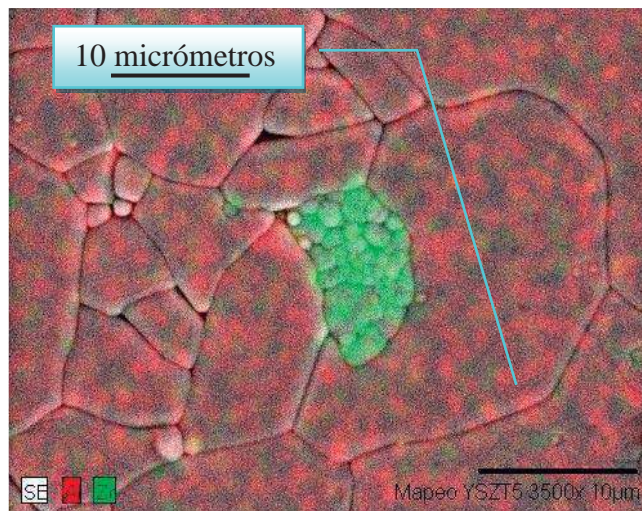


Fig.16. Micrografía de una muestra de AlYSZ (3500x).

La figura 17.a nos da la oportunidad de observar el efecto de un buen mezclado durante el tratamiento sol-gel, y por consecuencia una buena dispersión. De acuerdo al mapeo químico los pequeños puntos que aparecen en color blanco están conformados por partículas de zirconia, y se encuentran distribuidos de manera similar a lo largo de todo el material. La fig.17.b es una ampliación de la misma muestra, donde se comprueba la buena dispersión de la zirconia en la alúmina.

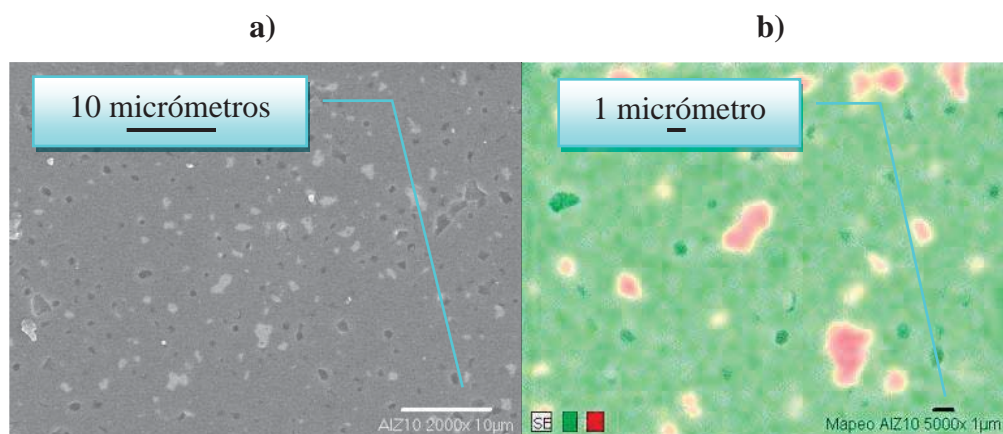


Fig.17. a) Micrografía de una muestra ALZV (2000x); b) Mapeo químico de la muestra 17.a con una ampliación de 5000x. (Buena dispersión de la zirconia).

Uno de los objetivos propuestos inicialmente, fue el de evitar la difusión de la itria en la alúmina, ya que la aparición de este fenómeno nos llevaría a la pérdida o la variación de las propiedades esperadas en el material. Para determinar si el fenómeno existe, se llevaron a cabo una serie de mapeos químicos y análisis puntuales por MEB.

En la fig.18.a se llevo a cabo un mapeo químico para los elementos aluminio(Al), zircon (Zr) e itrio (Y), a una ampliación de 5000x. La itria y la zirconia se mantuvieron juntos durante el proceso de sinterización, lo cual es indicador de que no hubo difusión de la itria en la alúmina, sino que se mantuvo unida a la zirconia, por lo tanto el primer objetivo se cumplió. Para comprobar que la itria permaneció unida a la zirconia, se llevaron a cabo mapeos químicos independientes para el zircon (Fig.18.a) y el Itrio (fig.18.b). Los resultados arrojados por cada uno de los mapeos corroboraron que no hubo difusión de la Itria, ya que las regiones donde aparece la Itria y la Zirconia son las mismas.

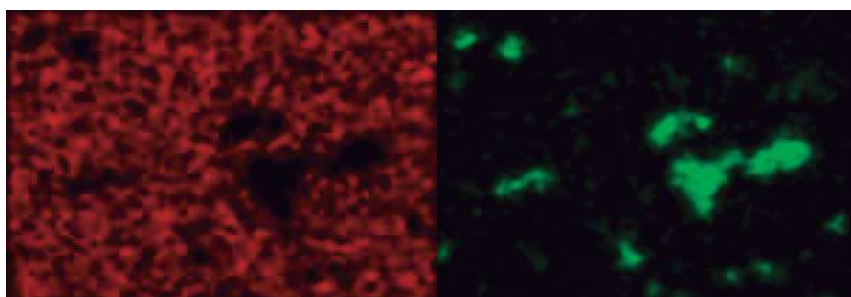
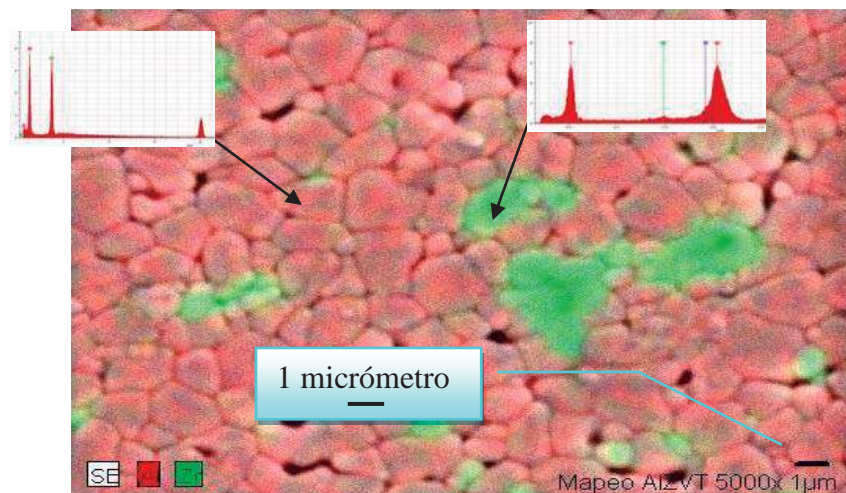


Fig.18. a) Mapeo químico en una muestra de AlZV (5000x);(Zr,Al).MEB.

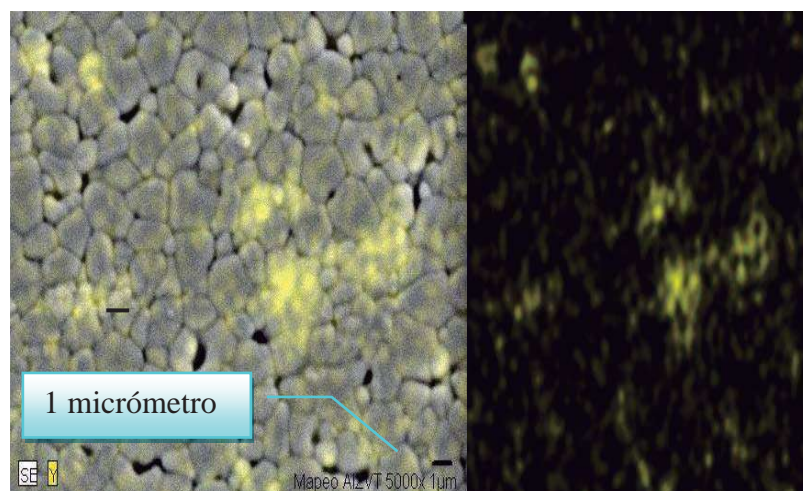


Fig.18 .b) Mapeo químico para la Itria en una muestra de AlZV (5000x).MEB.

La fig.19.a es una imagen obtenida por TEM para una muestra en polvo dispersada de AlZV. Se aplicó un análisis puntual en cada uno de los puntos marcados como 1 y 2. Se localizaron partículas de zirconia y alúmina. La micrografía 11.b muestra un análisis puntual realizado por MEB para localizar granos de alúmina y zirconia. Características específicas como el tamaño de grano se corroboraron gracias a los análisis puntuales.

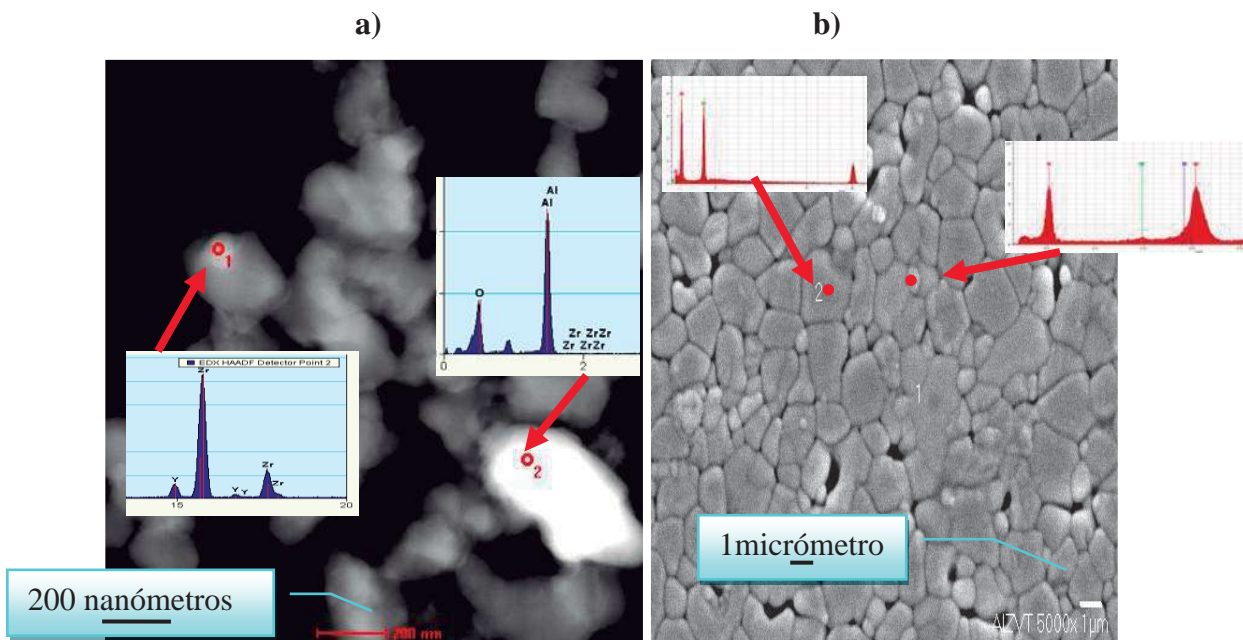


Fig.19.a) Análisis puntual por TEM para un grano de alúmina y un grano de zirconia en una muestra de AlZV; b) Análisis puntual por MEB para un grano de zirconia y alúmina en una muestra de AlZV

En la Fig.20.a y 20.b se observan imágenes de campo claro (TEM) de un muestra reforzada y calcinada a 1300°C, donde se aprecia la forma y tamaño promedio de partícula, el cual es del orden nanométrico, aproximadamente 250 nm.

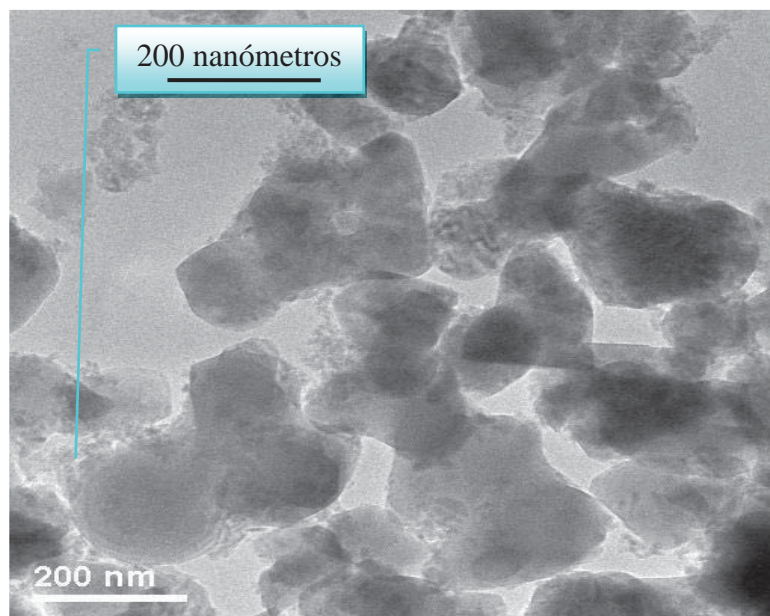


Fig.20.a. Imagen de campo claro de la muestra AlZV

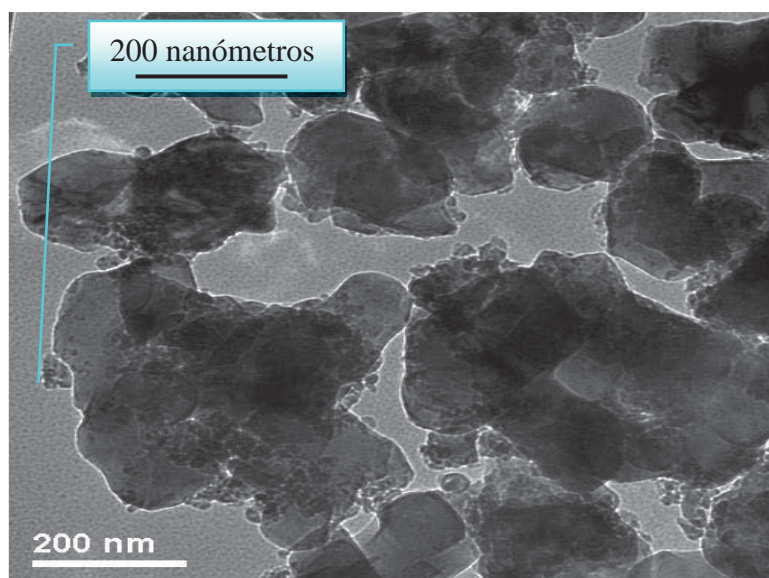
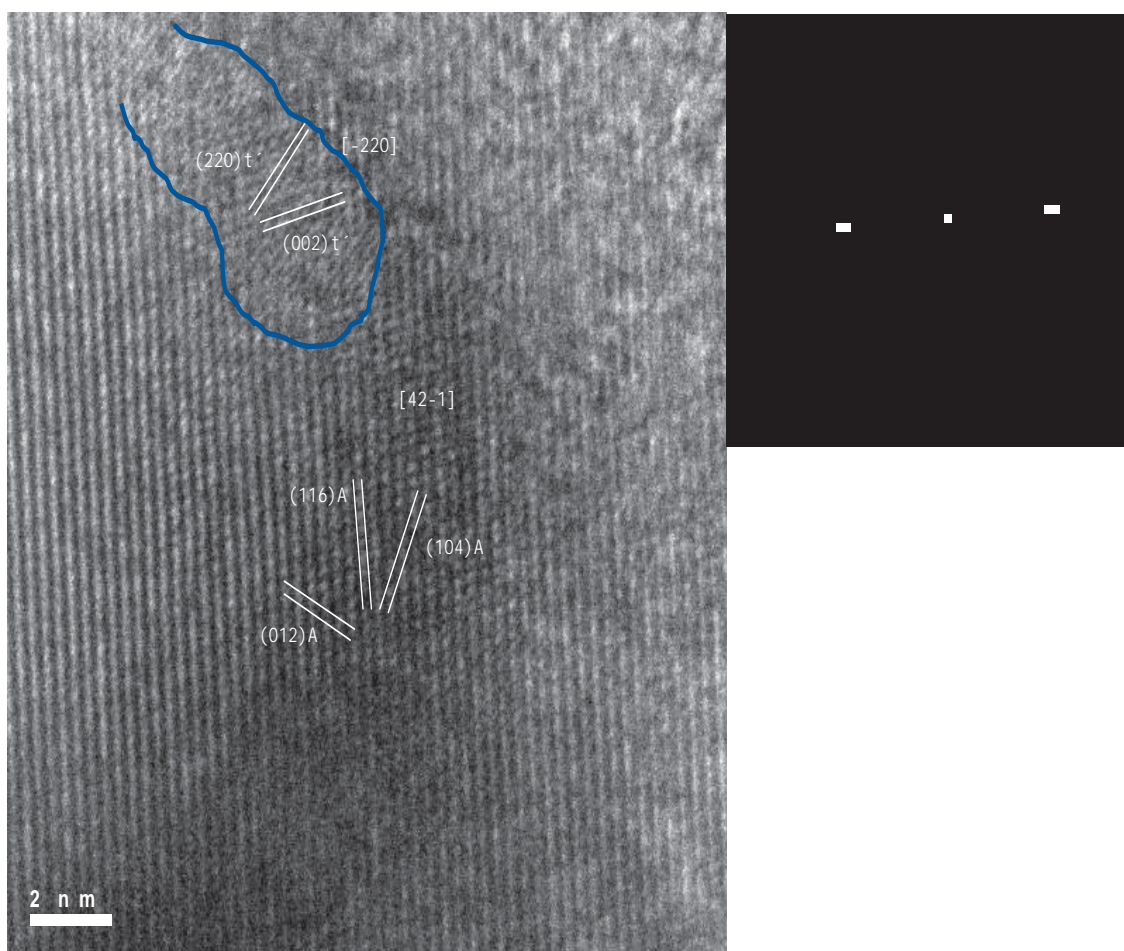


Fig.20.a. Imagen de campo claro de la muestra AlZV

En la imagen de la Fig.21, se tiene una muestra de AlZV tomada por TEM y sinterizada a 1550 °C por dos horas. Mediante la técnica de la transformada de Fourier se midieron las distancias y los ángulos interplanares. Se determinó la presencia de los planos que correspondían únicamente a la zirconia en su fase tetragonal no transformable (t'). Los planos encontrados para la alúmina fueron únicamente de la fase alfa.



*Fig.21. Estructura (HRTEM) de muestra AlZV sinterizada a 1550 °C.
Determinación de distancias interplanares.*

La Fig.22 fue obtenida por TEM en alta resolución. La comparación de estas imágenes nos permite apreciar la diferencia de distancias interplanares entre la alfa-alúmina (Fig.22.a) y la zirconia tetragonal no transformable (Fig.22.b). Los planos correspondientes a la alfa-alúmina (Fig.22.a) se ubican en las siguientes coordenadas: (1 1 0), (0 1 2), (1 0 4) y [6 2 -8 -3] para el eje de zona. Los planos para la zirconia se ubican en: (0 0 2), (1 0 2) y [0 2 0] para el eje de zona. El eje de zona indica la perspectiva de donde se están observando los planos.

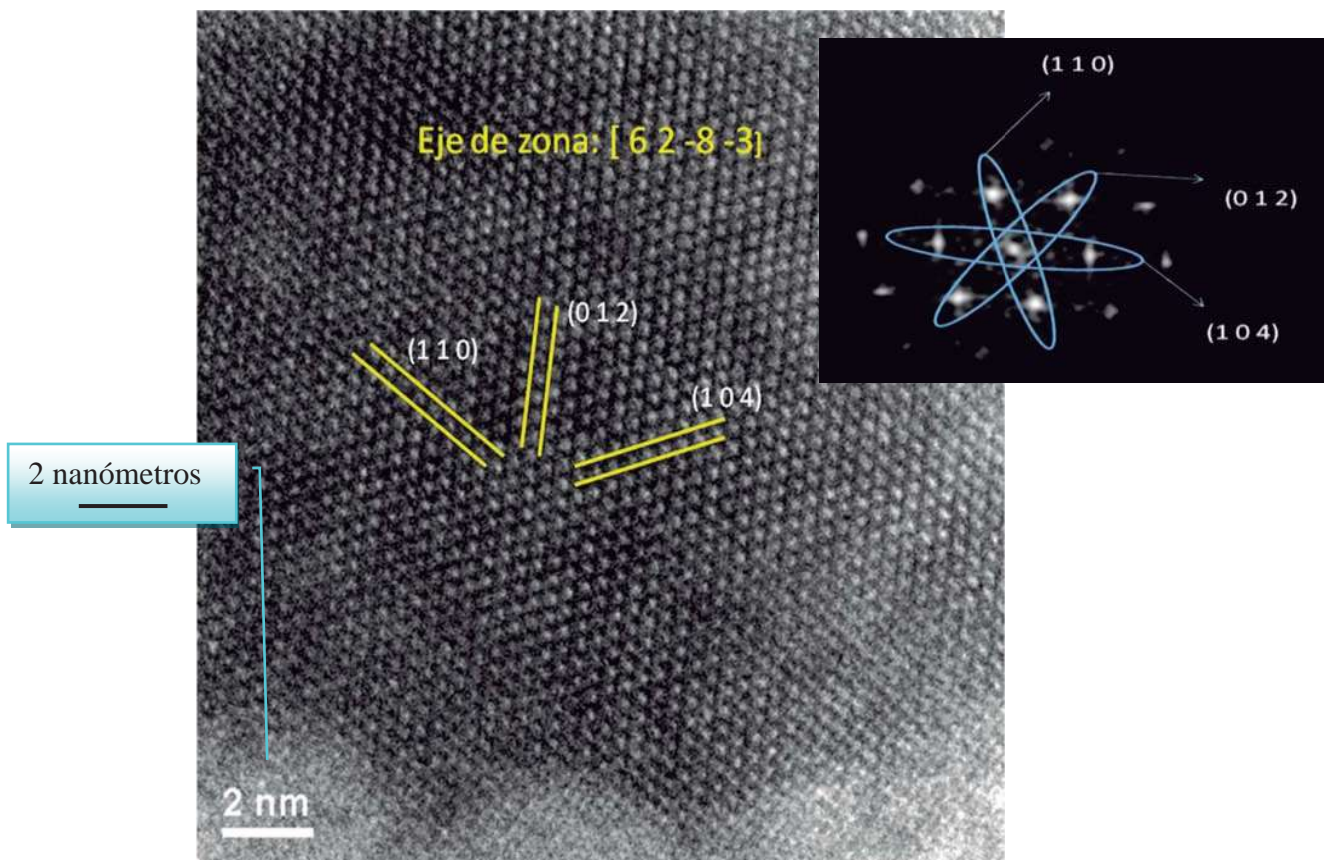


Fig.22.a. Imagen HRTEM (High resolution TEM) para una región de alfa-alúmina

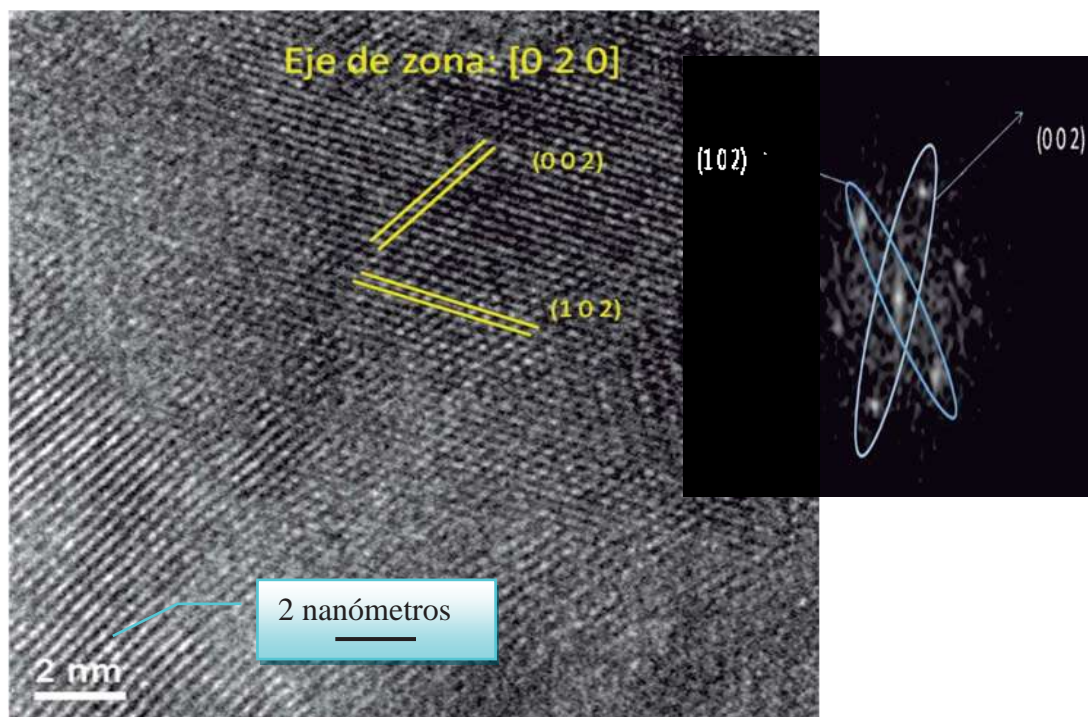


Fig.22.b. Imagen HRTEM (High resolution TEM) para una región de zirconia tetragonal(t')

V. CONCLUSIONES

- La ruta alterna de procesamiento presentó una ventaja considerable respecto de la ruta de procesamiento principal, ya que, al obtener los medios de molienda sin la etapa de calcinación y utilización de materia prima de bajo costo, se disminuye tiempo y costo de procesamiento. Su desventaja es que se obtienen muestras con mayor porosidad atribuido a que disminuye la cinética de sinterización debido a la adición de 10%YSZ , lo cual decrece el valor de propiedades como la dureza y densidad del material. En conjunto con las variaciones en la ruta de procesamiento, sugiriendo mayor tiempo o temperatura de sinterización para trabajos futuros.
 - Los patrones de DRX de los aglomerados reforzados reflejaron que con la adición de 10YSZ se retarda la velocidad de transformación de la alúmina $\theta \rightarrow \alpha$, alcanzando una transformación completa hasta los 1300°C, además no se mostró la zirconia-*m* que es la fase estable a temperatura ambiente, ni la presencia de otros componentes.
 - Los medios de molienda de alúmina sin refuerzo presentan un desconchamiento de granos y grietas de tipo transgranular debido a la alta fragilidad del material mientras que en los medios reforzados, presentaron solo grietas de tipo intergranular lo que se refleja en el incremento de la tenacidad a la fractura.
 - Por mapeo químico se observó que no existe difusión de itrio hacia la alúmina, resultado que se corrobora con DRX al no mostrar fases de otras composiciones.
-

- El tamaño de grano promedio de los medios sin refuerzo fue de 20 μm , mientras que para los reforzados fue de $\approx 1.39 \mu\text{m}$, fenómeno reflejado en la tenacidad a la fractura la cual incrementó a 7.26 GPa disminuyendo la fragilidad del material y compensando la pérdida de dureza.
- Se logró una buena dispersión de la zirconia dentro de la alúmina, gracias a esta buena distribución de las fases se obtuvieron buenas propiedades mecánicas en el material similares a las del material procesado por la ruta convencional.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Linsen B.G., Edit. Mir.,(1973)
- [2] M.L. Krinberg, Acta. Metall. Mater.,(1996)
- [3] Vlazov E.A.,Zhurn.Priki Khim, ” Thermal stability and catalytic properties of the composite amorphous Al_2O_3 -nanocrystals ZrO_2 ”(1978)
- [4] Kvanshonskii V.I., Kin I. Kat,(1985)
- [5] K. Wetters, C. Mirsa, “Preparation of spherical alumina and copper oxide coated alumina sorbents by improved sol–gel granulation process ” Alcoa Technical. Pittsburg P.A, (1987)
- [6] Garvie R.C., Goss M.F., “Properties of nanocrystalline ceramic powders prepared by laser evaporation and recondensation” Journal of Matter Science 21, (1986)
- [7] Ciencia e Ingeniería de los materiales. Donald R. Askeland (1998)
- [9] Mechanical properties of ceramics. John B. Watchman, (1996)
- [10] Medición de fuerza y dureza. V. Kirnosov, (1978)
- [11] V. Naglieri Æ P. Palmero Æ L. Montanaro, “Preparation and characterization of alumina-doped powders for the design of multi-phasic nano-microcomposites”. Akade´miai Kiado´, Budapest, Hungary 2009.
- [12] B.E. Yoldas, “Alúmina sol preparation”, Ceram. Bull. 54 (1975)
- [13] J. Castañeda-Contreras” Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel”. Centro Universitario de Los lagos, Universidad de Guadalajara (2004)
- [14] C. J. Brinker, G. W. Scherer, “Sol-Gel Science”. Academic Press, Boston USA. (1990).
-

[15] Walter H. Gitzen, retired Alcoa Research Laboratories, “Alumina as a ceramic material” (1970).

[16] A. H. Heuer and M. Ruhle, “Phase Transformations in ZrO₂-Containing Ceramics” The American Ceramic Society (1984).

[17] Antonia Martín, José Ignacio Pastor, y Javier Llorca, “Comportamiento frente al desgaste de alúmina y alúmina reforzada con zirconia”. Universidad Politécnica de Madrid (2003).

[18] I.Q. Guillermo Cesar Mondragón Rodríguez, “Síntesis y caracterización de Catalizadores de Zr_(1-x) Al_x O_(2-x/2)/SO₄ secados mediante pulverización. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (2003).

[19] <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/ceramicas-y-vidrios/bloque-iv/Circona.pdf>

[20] J. Zárate M., M.E. Contreras G., H. Juárez M.. “Relación microestructura propiedades mecánicas y térmicas de compósitos de zirconia-alúmina”.

[21] Rosalba Fuentes (1), José Ramírez, Margarita Reyes y Víctor M. Castaño, “Respuesta al Desgaste de un Material de Aluminio Reforzado con Zirconia”, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato (1), (2) Instituto de Geología UNAM, 3) CFATA, UNAM.

[22] Hiroyuki Miyazaki, Yu-ichi Yoshizawa and Kiyoshi Hirao, “Preparation and mechanical properties of 10 vol. % zirconia/alumina composite with fine-scale fibrous microstructure by co-extrusion process”, Synergy Materials Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2268-1 Shimo-shidami, Nagoya 463-8687, Japan.

[23] Giuseppe Magnani^a y Aldo Brillante^b, “Efecto de la composición y proceso de sinterización en las propiedades mecánicas y tensiones residuales en materiales compuestos de alúmina-zirconia”, ^aENEA, Bologna Research Center, Via dei Colli, 40136 Bologna, Italy, ^bUniversity of Bologna, Department of Physical and Inorganic Chemistry, 40136 Bologna, Italy.

[24] I.Q. Andrea Ceja Fernández, “Caracterización estructural y luminiscente de polvos Al_2O_3 dopados con Eu, a partir de la ruta de síntesis de pseudoboehmita y Eu_2O_3 ”, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, U.M.S.N.H.

[25] Juan meza, César Chaves, “Estimación de la tenacidad a la fractura mediante el método de indentación”, Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas, Medellín.

ANEXOS***Nomenclatura:***

YSZ: *Zirconia estabilizada Itria (7.5 % mol Itria)*

Al₂O₃: *Alúmina pura (trabajo previo)*

AIZV: *Muestras de alúmina reforzadas con YSZ mediante la ruta alterna*

(90%Al₂O₃–10%YSZ)

AIYSZ: *Muestras de alúmina reforzadas con YSZ mediante la ruta convencional*

(90%Al₂O₃–10%YSZ)

MEB: *Microscopio electrónico de barrido*

TEM: *Microscopio electrónico de transmisión*

DRX: *Difractómetro de rayos X*