



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

---

Trabajo de Tesis para optar por el grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad  
Nacional de La Plata (FCE-UNLP)

**Compositos del sistema  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$**   
**obtenidos por reacción-sinterización de zirconia y**  
**cemento de alta alúmina.**

---

Yesica Lorena Bruni

DIRECTOR: Dr. Esteban F. Aglietti

CO-DIRECTOR: Ing. Liliana B. Garrido

2013

## **RESUMEN**

En la actualidad se asiste a grandes avances tecnológicos en lo que concierne al procesamiento de materiales cerámicos hecho que motiva a la vez el continuo progreso de la investigación científica en el mismo campo.

En la presente tesis doctoral se estudia el sinterizado de materiales cerámicos refractarios basados en el sistema ternario  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$  constituyendo dicho estudio un precedente dado que en la actualidad existe escasa información inherente a este sistema. El interés de abordar un estudio más detallado de este sistema reside en la alta estabilidad química y resistencia a la corrosión de sus componentes, propiedades de gran importancia en procesos que implican elevadas temperaturas.

Los compositos se elaboraron a partir de mezclas de polvos comerciales de zirconia y un cemento de alta alúmina, ambas materias primas de alta pureza y de bajo costo.

En el primer capítulo se desarrolla una introducción en relación a aspectos generales que ayudan a comprender el camino recorrido en el análisis y sus fundamentos. Este capítulo se centra, entre otros aspectos, en las propiedades y principales aplicaciones de las materias primas empleadas para la obtención de los compositos: óxido de zirconia y cemento de alta alúmina conteniendo óxido de calcio, además de la descripción de las técnicas de sinterizado mediante las cuales se obtuvieron: sinterizado convencional y spark plasma sintering (SPS). Esta técnica de avanzada, que combina los efectos de una corriente eléctrica de alto voltaje en simultáneo con la aplicación de altas presiones, permite la obtención de compositos densos los cuales presentan una mejora de sus propiedades mecánicas.

Cabe además señalar dos aspectos importantes: la adición de cemento de alta alúmina, material comúnmente utilizado en la industria refractaria, al óxido de zirconia no ha sido reportada en la literatura y consecuentemente el sinterizado de esta composición por SPS representa una novedad. A la vez de la composición determinada por la mezcla de estos componentes resulta la reacción de estabilización de la zirconia con óxido de calcio, (de interés tecnológico tal como se describe en el mismo capítulo) debido a que este óxido dopante se encuentra presente en la formulación del cemento.

También se hace mención en el mismo capítulo de las principales propiedades evaluadas en los compositos: módulo de elasticidad, dureza, permeabilidad y resistencia a la compresión.

En el segundo capítulo se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales y los métodos referidos a las propiedades del material evaluadas citadas anteriormente.

El capítulo 3 se basa en las propiedades de distintos compositos del sistema objeto de la tesis ( $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$ ) obtenidos por sinterizado convencional entre 1300 y 1500°C a partir de la mezcla de zirconia pura y cemento de alta alúmina adicionado en distintas proporciones. Se analiza de este modo el efecto de la evolución del tratamiento térmico y del cambio composicional en la microestructura de dichos compositos como así también en la reacción de estabilización de la zirconia. A la vez se evalúan el módulo de elasticidad y la resistencia a la compresión de los mismos.

El capítulo 4 comprende la caracterización fluidodinámica de los compositos porosos descritos en el capítulo 3, en base a la evaluación experimental de la permeabilidad, propiedad que resulta de trascendente interés en cuanto a la aptitud filtrante del material y que se relaciona principalmente con la porosidad abierta y el tamaño de poros de los compositos, parámetros estructurales analizados en el mismo capítulo. A la vez se evaluó la permeabilidad a través de un modelo teórico frecuentemente citado en la literatura, de manera de lograr mayor precisión en el análisis de dicha propiedad.

En el capítulo 5 se estudia el efecto de la reducción del tamaño de partícula de la zirconia utilizada como reactivo en las propiedades estructurales de los compositos estudiados anteriormente. El cambio en el tamaño de partícula del polvo inicial de zirconia (elección de un menor tamaño de partícula) tuvo como objeto lograr una mayor densificación de los compositos obtenidos por sinterizado convencional, hecho que se vio reflejado a la vez en una mejora de las propiedades estructurales de los mismos y consecuentemente en la posibilidad de la evaluación de la dureza. También se evaluó la resistencia a la compresión de los mismos, de modo de completar la caracterización estructural.

El capítulo 6 comprende el estudio del efecto de la técnica de sinterizado spark plasma (SPS) en las propiedades de los compositos sinterizados entre 1200 y 1400 °C. Esta técnica representa actualmente un avance tecnológico en cuanto a la consolidación de polvos cerámicos dado que posibilita un sinterizado óptimo a menores temperaturas y tiempos cortos en comparación con otras técnicas de sinterizado convencionales. En este

caso se evaluó el efecto de esta técnica sobre la composición, microestructura, densidad, porosidad y dureza de los compositos estudiados y se compararon los resultados obtenidos con los determinados para los compositos sinterizados vía convencional.

La aplicación de SPS logró una óptima densificación de los compositos reflejada en densidades relativas superiores a 0.9 alcanzando la etapa final de sinterizado. Esto se tradujo en una óptima integridad estructural. A la vez esta técnica repercutió en un evidente progreso de la reacción de estabilización de la zirconia debido a la aceleración de los procesos difusionales.

En el capítulo 7 se exponen las conclusiones finales de la presente tesis.

## **OBJETIVOS**

- Estudio del sistema  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$  de interés a nivel tecnológico en el campo de los materiales refractarios por presentar estabilidad química y alta resistencia a la corrosión (se prepararon compositos a partir de materias primas de bajo costo y elevada pureza, disponibles comercialmente: zirconia pura y cemento de alta alúmina).
- Optimización del procesamiento para la fabricación de compositos porosos y densos por reacción sinterización entre cemento de aluminato de calcio y zirconia pura, estudiando la influencia de distintas variables de procesamiento como:
  - ✓ Técnica de sinterizado: Convencional (SC) – Spark plasma sintering (SPS).
  - ✓ Temperatura de sinterizado.
  - ✓ Efecto de la composición al variar la proporción cemento/zirconia.
  - ✓ Efecto de la reducción del tamaño de partícula de la zirconia.
- Caracterización de los compositos obtenidos por SC y SPS en función de las variables de procesamiento, mediante la utilización de distintas técnicas: DRX, MEB-EDAX, porosimetría de mercurio, método de Arquímedes para determinar la densidad aparente.
- Estudio de la reacción de estabilización de la zirconia con óxido de calcio (en función de las mismas variables de procesamiento citadas).
- Estudio de las propiedades mecánicas de los compositos obtenidos por SC y SPS (módulo de elasticidad, dureza, resistencia a la compresión), utilizando un método dinámico para el cálculo de la elasticidad, método de Vickers para la medida de la dureza. Se incluyeron además en el análisis modelos teóricos que describen estas propiedades mecánicas en función de la porosidad de modo de establecer una comparación con los valores obtenidos de manera experimental.
- Estudio de las propiedades fluidodinámicas de los compositos porosos a través de la medida de la permeabilidad evaluada de manera experimental y a partir de un modelo teórico. La validez de la predicción se correlacionó a partir de parámetros propios de la estructura porosa.
- Comparación de las propiedades de los compositos obtenidos por SPS y SC.

**Dedicatoria.**

A mi mamá

## **Agradecimientos.**

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento y con especial cariño a mis directores de tesis Esteban y Liliana, quienes en todo sentido (a nivel profesional y humano) me brindaron su conocimiento científico, su constante apoyo y comprensión. De más está decir que sin ellos no hubiera sido posible la concreción del presente trabajo de tesis doctoral.

También agradezco especialmente al Dr. Gustavo Suarez, por su colaboración al llevar mis muestras a Japón para el sinterizado por SPS. A Lucas Huck por los ensayos de porosimetría de mercurio.

A todos quienes forman parte del CETMIC por crear un ambiente de trabajo armonioso y por su solidaridad. Especialmente a mis compañeros becarios por los hermosos momentos compartidos, el apoyo y contención, sobre todo en la etapa final de este trabajo, brindándome su aliento.

A ANCyT y CONICET por el financiamiento.

A mi compañero de vida, Martín, por apoyarme en esta etapa y comprender mis momentos de ausencia y ansiedad, ayudándome a lograr el objetivo. Gracias por ser tan especial en mi vida.

A mi hijito Dante, alegría de mi vida, cuyo nacimiento en la mitad del camino de esta tesis, potenció mi deseo de progresar.

A mis suegros, Cristina y Alberto, muchas gracias por cuidar con esmero y cariño de Dante en mi horario de trabajo.

A mi mamá (que aunque esté ausente físicamente, vive en mi corazón) a quien dedico especialmente esta tesis, mi papá y mi hermana, porque fueron quienes siempre confiaron en mí y me alentaron a seguir tras mis sueños.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	1
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 Sistema $ZrO_2$ - CaO- $Al_2O_3$ .....	1
1.1.2 Oxido de $ZrO_2$ .....	2
1.1.3 Polimorfos de la zirconia .....	2
1.1.4 Efectos de la transformación martensítica de la zirconia .....	4
1.1.5 Estabilización de la zirconia .....	5
1.1.6 Sistema binario $ZrO_2$ -CaO.....	6
1.2 Cementos de Aluminato de Calcio (CAC).....	9
1.2.1 Clasificación y aplicaciones en el campo de los materiales refractarios .....	9
1.2.2 Composición en base al diagrama de fases CaO- $Al_2O_3$ .....	10
1.2.3 Cementos de alta alúmina (HAC).....	11
1.2.4 Propiedades de las fases CA, $CA_2$ y $CA_6$ .....	12
1.3 Sinterizado.....	12
1.3.1 Spark Plasma Sintering (SPS) .....	16
1.3.1.1 Descripción de la técnica .....	17
1.3.1.2 Comparación entre SPS y técnicas de sinterizado convencionales.....	17
1.3.1.3 Aplicaciones de SPS en el sinterizado de materiales cerámicos ..	17
1.3.1.4 Mecanismos de transporte de materia en SPS .....	18
1.3.1.4.1 Mecanismo de difusión térmica .....	21
1.3.1.5 Efecto de las variables de proceso.....	21
1.3.1.5.1 Influencia de la corriente eléctrica .....	21
1.3.1.5.1.2 Electromigración.....	22
1.3.1.5.2 Efecto de la presión.....	22
1.3.1.5.3 Efecto de la velocidad de calentamiento .....	24
1.4 Resistencia mecánica de materiales cerámicos .....	25
1.4.1 Comportamiento elástico.....	25
1.4.2 Dureza.....	29
1.5 Propiedades fluidodinámicas (permeabilidad) .....	31
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	40
<b>MATERIALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	40
2.1 Materiales .....	40
2.1.1 Cemento de alta alúmina (HAC) .....	40
2.1.2 Óxido de zirconia ( $ZrO_2$ ).....	42
2.2 Procesamiento del material.....	46
2.2.1 Prensado uniaxial.....	47
2.2.2 Sinterizado .....	47
2.2.3 Sinterizado convencional (SC) .....	47
2.2.4 Sinterizado por spark plasma (SPS) .....	48



2.3 Técnicas de caracterización .....	49
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	49
2.3.2 Método de Garvie y Nicholsson .....	50
2.3.3 Microscopia de barrido electrónico (MEB).....	51
2.3.4 Método de Arquímedes para la medición de la densidad.....	53
donde $\delta_{liq}$ es la densidad del líquido empleado a la temperatura de trabajo.	53
2.3.5 Porosimetría de Mercurio .....	53
2.3.6 Determinación del tamaño de partícula .....	54
2.4 Ensayos mecánicos .....	55
2.4.1 Medida de la dureza .....	55
2.4.2 Medida del módulo de elasticidad .....	57
2.4.3 Resistencia a la compresión .....	58
2.5 Caracterización fluidodinámica: medida de la permeabilidad.....	58
2.6 Referencias.....	60
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>63</b>
<b>REACCIÓN SINTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DEL SISTEMA EN ESTUDIO</b>	
<b>(COMPOSITOS ZC).....</b>	<b>63</b>
3.1 Introducción .....	63
3.2 Fases cristalinas formadas en función del contenido de CaO y de la temperatura de sinterizado. ....	63
3.3 Porcentaje de $ZrO_2$ estabilizada en función del contenido de CaO y de la temperatura. ....	66
3.4 Estimación semicuantitativa de las fases determinadas por DRX. ....	67
3.5 Fases cristalinas determinadas por DRX relacionadas con el diagrama de equilibrio de fases.....	69
3.6 Microestructura obtenida por MEB .....	70
3.7 Evolución del sinterizado en función del tratamiento térmico y del cambio de composición.....	73
3.8 Evaluación de las propiedades mecánicas de los compositos .....	74
3.8.1 Evaluación del módulo de elasticidad en función del grado de densificación y de la composición de los compositos. ....	74
3.8.2 Resistencia a la compresión .....	78
3.9 Conclusiones parciales .....	80
3.10 Referencias.....	81
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>83</b>
<b>CARACTERIZACIÓN FLUIDODINÁMICA DE LOS COMPOSITOS ZC.....</b>	<b>83</b>
4.1 Introducción .....	83
4.1.3 Ley de Darcy .....	84
4.1.4 Criterio para la comparación de las ecuaciones de Darcy y Forchheimer .....	86
4.1.5 Estimación teórica de la permeabilidad.....	88
4.2 Resultados y discusión .....	89
4.2.1 Características texturales: distribución de volumen y tamaño de poros. ....	89
4.2.2 Evaluación experimental de la permeabilidad .....	96

4.2.3 Efecto de los principales parámetros estructurales y de procesamiento sobre la permeabilidad darciana. ....	104
4.2.4 Predicción teórica de la permeabilidad.....	107
4.3 Conclusiones parciales.....	112
4.4 Referencias.....	113
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>116</b>
<b>REACCIÓN SINTERIZACIÓN DEL SISTEMA EN ESTUDIO EMPLEANDO <math>ZrO_2</math> DE PARTÍCULA MÁS FINA (COMPOSITOS ZCF).</b> .....	<b>116</b>
5.1 Introducción .....	116
5.2 Fases cristalinas formadas en función del contenido de CaO y de la temperatura de sinterizado. ....	116
5.3 Porcentaje de $ZrO_2$ estabilizada en función del contenido de CaO y de la temperatura. ....	119
5.4 Microestructura .....	120
5.5 Evolución del sinterizado en función del tratamiento térmico y del cambio de composición .....	131
5.5.1 Densidad aparente y relativa.....	131
5.5.2 Distribución de volumen y tamaño de poros. ....	133
5.5.3 Porosidad total y abierta.....	137
5.6 Propiedades mecánicas.....	140
5.6.1 Evaluación del módulo de elasticidad en función del grado de densificación y de la composición de los compositos. ....	140
5.6.2 Evaluación de la dureza en función del grado de densificación y de la composición de los compositos.....	146
5.6.3 Resistencia a la compresión .....	149
5.7 Comparación entre las propiedades de los compositos ZC y ZCF .....	152
5.7.1 Porcentaje de fase c- $ZrO_2$ .....	152
5.7.2 Densidad relativa.....	153
5.7.3 Módulo de elasticidad.....	157
5.7.4 Resistencia a la compresión .....	158
5.8 Conclusiones parciales .....	161
5.9 Referencias.....	163
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>165</b>
<b>REACCIÓN-SINTERIZACIÓN POR SPS</b> .....	<b>165</b>
6.1 Introducción .....	165
6.2 Fases determinadas por DRX en función de la composición y de la temperatura de sinterizado. ....	165
6.3 Porcentaje de $ZrO_2$ estabilizada en función del contenido de CaO y de la temperatura. ....	168
6.4 Estimación semicuantitativa de las fases determinadas por DRX.....	171
6.5 Análisis microestructural .....	174
6.6 Evolución del sinterizado en función del tratamiento térmico y del cambio de composición.....	183
6.6.1 Densidad aparente y relativa.....	184
6.6.2 Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la porosidad .....	188

6.7 Dureza .....	189
6.7.1 Efecto de la temperatura de sinterizado en la dureza .....	192
6.8 Efecto del tiempo de sinterizado en las propiedades de los compositos de bajo contenido en cemento sinterizados a 1400°C.....	193
6.9 Comparación del efecto de las distintas técnicas de sinterizado: convencional (SC) y spark plasma (SPS) en las propiedades de los compositos. ....	195
6.9.1 Porcentaje de estabilización de la fase zirconia en función de la composición y de la temperatura de sinterizado. ....	195
6.9.2 Microestructura.....	196
6.9.3 Densidad aparente y relativa.....	200
6.9.4 Porosidad .....	202
6.9.5 Dureza.....	203
6.10 Conclusiones parciales .....	206
6.11 Referencias.....	208
<b>CAPÍTULO 7</b> .....	<b>210</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>210</b>
7.1 Introducción .....	210
7.2 Efecto de las principales variables de procesamiento en la composición y microestructura de los compositos. ....	210
7.2.1 Composición .....	210
7.2.2 Estabilización de la zirconia .....	211
7.2.3 Microestructura.....	211
7.3 Efecto de las principales variables de procesamiento en el grado de sinterización de los compositos.....	212
7.4 Evaluación de la permeabilidad .....	213
7.5 Efecto de las principales variables de procesamiento en las propiedades mecánicas de los compositos. ....	214
7.6 Conclusiones generales.....	215
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>216</b>
<b>ANEXO</b> .....	<b>217</b>
A.1 Comparación entre compositos ZC sinterizados por SPS y por SC.....	217
A.1.1 Efecto de la técnica de sinterizado en el grado de densificación de los compositos ZC. ....	218
A.2 Publicaciones en revistas internacionales con referato .....	220
A.3 Trabajos publicados en Congresos Nacionales e Internacionales .....	220

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1 Sistema $ZrO_2$ - CaO- $Al_2O_3$

Dentro de los cerámicos basados en sistemas ternarios de óxidos los compuestos por  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$  (ZCA) comenzaron a investigarse al considerar su utilidad en procesos metalúrgicos los cuales exigen el desempeño de materiales refractarios inertes químicamente y esencialmente con alta resistencia a la corrosión.

Sin embargo en la actualidad la información acerca del sistema ZCA es sumamente limitada. El diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario fue reportado en principio por Berezhnoi y Kordyuk en 1963. Ambos determinaron una única región de fase líquida y de composición estequiométrica del compuesto ternario  $Ca_7Al_{16}ZrO_{18}$  o  $C_7A_3Z$  (C: CaO, A:  $Al_2O_3$ , Z:  $ZrO_2$ ) con un punto de fusión de  $1550^\circ C$  que puede ser aplicado como ligante hidráulico en su estado hidratado. Este compuesto se forma a partir del binario  $ZrO_2$ -CaO en combinación con alúmina y se detectó en muestras sinterizadas a  $1200^\circ C$  (Barbanyagre y Mishin, 2000). Por otra parte en el año 1973 Espinosa y White reportaron que el compuesto ternario era  $Ca_{13}Al_{12}Zr_2O_{35}$  ( $C_{13}A_6Z_2$ ) y que se descomponía en  $CaZrO_3$  (CZ) más líquido por reacción peritética a aproximadamente  $1540^\circ C$ . Este compuesto aparece en composiciones con altos contenidos de CaO y establece un triángulo de compatibilidad CZ- $C_{13}A_6Z_2$ -C (Muromura e Hinatsu, 1986). Más recientemente Murakami et al (2000) estudió el diagrama de fases de equilibrio ternario a  $1500$  y  $1600^\circ C$  a fin de resolver un problema específico relacionado con el proceso de fundición del acero. A partir de la sinterización reactiva de mezclas de polvos de  $Al_2O_3$ , CaO y  $ZrO_2$  a las mencionadas temperaturas y variando la proporción relativa de cada óxido determinó de acuerdo a la composición y temperatura la presencia de las siguientes fases como propias del sistema ternario: c- $ZrO_2$ , CZ,  $C_{13}A_6Z_2$ , CA,  $C_3A$ ,  $CA_2$ ,  $CA_6$  y fase líquida (eutéctico). Las composiciones y temperaturas en que se originan dichas fases se detallan en la tabla 1.1 (Murakami et al., 2000)

**Tabla 1.1** Preparación de aluminatos de calcio y zirconatos de calcio.

Producto	Composición (% molar)			Temperatura de sinterizado ( $^\circ C$ )
	$Al_2O_3$	CaO	$ZrO_2$	
CaO $6Al_2O_3$ ( $CA_6$ )	85.7	14.3	-	1200
CaO $2Al_2O_3$ ( $CA_2$ )	66.7	33.3	-	1100
CaO $Al_2O_3$ (CA)	50	50	-	1200
$3CaO Al_2O_3$ ( $C_3A$ )	25	75	-	1300
$13CaO 6Al_2O_3 ZrO_2$	28.6	61.9	9.5	1500
CaO $ZrO_2$ (CZ)	-	50	50	1300
$ZrO_2 CaO$ (C <sub>ss</sub> )	-	21	79	1200

La información disponible en la literatura de los diagramas de fases de los tres sistemas binarios relacionados:  $ZrO_2$ -CaO,  $Al_2O_3$ -CaO y  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ , permite un mejor entendimiento del comportamiento del sistema ternario.

### 1.1.2 Oxido de $ZrO_2$

El elemento zirconio (Zr) se encuentra en la naturaleza en forma de óxido y como silicato. Se conocen tres óxidos de zirconia  $ZrO$ ,  $ZrO_2$  y  $ZrO_3$  pero sólo el dióxido de zirconia ( $ZrO_2$ ), se encuentra como mineral natural conocido como baddeleyita (también se le conoce como zircita y brazilita). Este mineral contiene generalmente contaminantes tales como óxido de hafnio, sílice, óxidos de hierro y titanio.

La baddeleyita ( $ZrO_2$  monoclinica impura) originalmente fue extraída de los estados de Minas de Geras y Sao Paulo, en Brasil. Sin embargo la fuente más común de obtención de la zirconia es el mineral zircón, compuesto de silicato de zirconio ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$  o  $ZrSiO_4$ ) que existe en toda clase de rocas y del cual se encuentra gran cantidad en arenas de mar de playas ubicadas en Brasil, Florida, India, Sri Lanka, Australia y Africa Occidental. Por descomposición térmica y diversos tratamientos empleando productos químicos se obtiene la  $ZrO_2$  a partir del zircón (Quiñones y Lee, 2001).

En estado natural la zirconia presenta una estructura monoclinica, desde temperatura ambiente hasta  $1170^\circ C$  conocida como zirconia no estabilizada. A esta temperatura ocurre una transformación espontánea a tetragonal. Por encima de  $2370^\circ C$  el óxido presenta una estructura cristalina cúbica estable hasta su punto de fusión:  $2680^\circ C$ . Por otra parte a altas presiones y muy bajas temperaturas se reportó la presencia de una estructura ortorrómbica, aunque debido a estas condiciones extremas es difícil de formar y en consecuencia es poco conocida (Narváez-Semanate et al., 2007).

### 1.1.3 Polimorfos de la zirconia

**$ZrO_2$  monoclinica:** es una fase estable a temperaturas inferiores a  $1170^\circ C$ . En esta estructura cada ión  $Zr^{+4}$  se encuentra rodeado por 7 iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano (figura 1.1 a).

**$ZrO_2$  tetragonal:** es una fase estable a temperaturas aproximadas entre  $1170^\circ C$  y  $2370^\circ C$ . Posee una estructura donde cada ión  $Zr^{+4}$  está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de  $2.455 \text{ \AA}$  y los otros cuatro a una distancia de  $2.064 \text{ \AA}$ . Esta estructura es similar a una distorsión de la fluorita ( $CaF_2$ ) (figura 1.1 b).

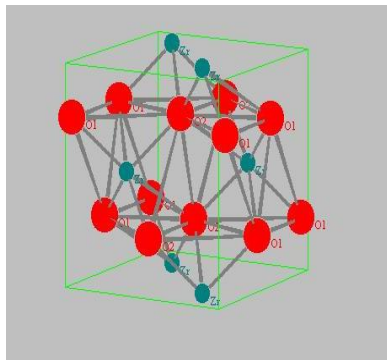
**$ZrO_2$  cúbica:** es una fase estable a una temperatura comprendida entre  $2370^\circ C$  hasta la temperatura de fusión que es cercana a los  $2680^\circ C$ . En esta estructura cada ión de  $Zr^{+4}$  está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez cada ión de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de

$Zr^{+4}$ , de manera semejante a una estructura fluorita con los iones de  $Zr^{+4}$  formando una subred cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno formado una subred cúbica simple (figura 1.1 c).

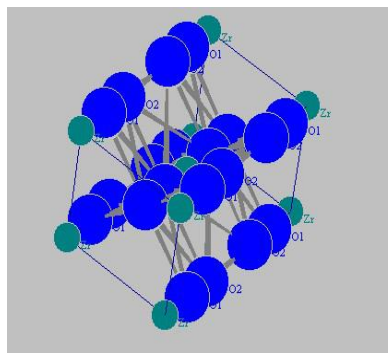
En la tabla 1.2 se informa acerca de las dimensiones de celda (parámetros de red) y la densidad de dichos polimorfos esquematizados en la figura 1.1

**Tabla 1.2** Estructuras cristalinas de la zirconia

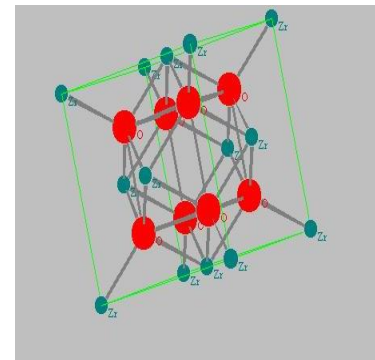
Estructura cristalina	Parámetros de red	Densidad
<b>Monoclónica</b>	$a = 5.156 \text{ \AA}$ $b = 5.191 \text{ \AA}$ $c = 5.304 \text{ \AA}$	$5.83 \text{ g/cm}^3$
<b>Tetragonal</b>	$a = 5.904 \text{ \AA}$ $b = 5.177 \text{ \AA}$	$6.10 \text{ g/cm}^3$
<b>cúbica</b>	$a = 5.124 \text{ \AA}$	$6.09 \text{ g/cm}^3$



(a)



(b)



(c)

**Figura 1.1** Polimorfos de la  $ZrO_2$ : (a): monoclinico (b): tetragonal (c): cúbico

#### 1.1.4 Efectos de la transformación martensítica de la zirconia

Como es de conocimiento, el uso de zirconia monoclinica en aplicaciones refractarias resulta limitado debido a la transformación monoclinica-tetragonal que ocurre a 1170 °C y que implica un cambio volumétrico de un orden aproximado de 4-5 % que a la vez deriva en la falla del material a causa del desmejoramiento de sus propiedades mecánicas.

Esta transformación t-m es de naturaleza martensítica, es decir, ocurre mediante un mecanismo de cizalladura adifusional reversible que implica el movimiento simultáneo de átomos una distancia menor al diámetro atómico lo que deriva finalmente en un cambio abrupto de los parámetros de red.

El cambio de volumen y de forma asociados a esta transformación dependen de las propiedades elásticas de la partícula y la matriz que la rodea, así como de la presencia de tensiones externas o internas. Por ejemplo la presencia de tensiones de compresión se opone al cambio volumétrico dificultando la transformación desde el punto de vista energético, mientras que, como resulta comprensible las tensiones de tracción o cizalla producen el efecto contrario favoreciendo la expansión volumétrica asociada a esta transformación.

La deformación de red en el caso de la zirconia origina un cambio de volumen del orden del 4% correspondiente a la diferencia entre el volumen de la celda tetragonal y la celda monoclinica. A su vez el maclado o deslizamiento consiste en la deformación de cizalla de 9° del eje c tetragonal que define el ángulo  $\beta$  de la fase monoclinica. Cabe destacar que este tipo de transformación puede cambiar de sentido, contrariamente a la deformación de red dado que el cambio volumétrico siempre resulta positivo (expansivo).

En resumen, la transformación martensítica presenta las siguientes características (Kelly y Denry, 2008)

- Es adifusional: involucra únicamente un cambio de coordinación en los parámetros de celda.
- Ocurre atéricamente: implica la necesidad de un cambio de temperatura en un rango en lugar de una temperatura específica
- Conduce a un cambio de forma estructural

Cuando se calienta la forma monoclinica de la zirconia ligeramente arriba de 1100 °C, comienza la transformación a fase tetragonal.

La transformación avanza con el incremento de la temperatura hasta que cerca de los 1200 °C la zirconia se transforma completamente a la forma tetragonal. Del mismo modo si se enfría la zirconia tetragonal por debajo de los 1100 °C ocurre la transformación a la especie monoclinica en el intervalo de temperatura que llega hasta los 900 °C, casi independientemente de la rapidez de enfriamiento.

En consecuencia un refractario hecho de zirconia pura experimentaría el cambio de tetragonal a monoclinica cada vez que su temperatura pasara por los 1100 °C, sea por calentamiento o por enfriamiento.

Durante esta transformación se producen esfuerzos de presión y de tensión que derivan en la aparición de pequeñas grietas en la estructura ocasionando un fuerte detrimento de las propiedades mecánicas ante la imposibilidad de ser compensados dichos esfuerzos por deformación plástica o elástica de la matriz.

### 1.1.5 Estabilización de la zirconia

La transformación martensítica m-t, cuyo efecto indeseado se describió, se evita fácilmente al dopar a la zirconia con determinados óxidos de modo de retener la estructura tetragonal y/o cúbica a temperatura ambiente. La estabilización de la  $ZrO_2$  como fase cúbica y/o tetragonal produce una mejora sustancial de sus propiedades mecánicas y de conductividad eléctrica, permitiendo su empleo a altas temperaturas. Por este motivo, todas las aplicaciones ingenieriles exigen un grado de estabilización parcial o total de la fase zirconia como fase tetragonal y/o cúbica. En la tabla 1.3 se detallan las propiedades y aplicaciones de la zirconia estabilizada. Entre los óxidos dopantes más comúnmente empleados para estabilizar a la zirconia a altas temperaturas se destacan los siguientes: óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO), óxido de cerio ( $CeO_2$ ) e óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ). Estos óxidos presentan la particularidad de formar solución sólida con la zirconia dada su alta solubilidad en dicha fase. La estabilización ocurre por la sustitución de los iones  $Zr^{+4}$  en la red por los iones  $Me^{+2}$ ,  $Me^{+3}$  y  $Me^{+4}$  de similar radio iónico. En los dos primeros casos la sustitución genera vacancias de oxígeno en la estructura cristalina, efecto que determina la propiedad de conducción iónica de la zirconia antes citada. El grado de estabilización de la zirconia depende de la temperatura y de la naturaleza y cantidad de óxido dopante adicionada así como del tamaño de partícula de la zirconia (partículas más finas se transforman a más bajas temperaturas que partículas más gruesas), pudiéndose obtener una fase cristalina tetragonal, cúbica o mezcla de ellas. De este modo se puede clasificar a la zirconia como:

- Zirconia totalmente estabilizada (CSZ): la fase zirconia presenta estructura cúbica totalmente estabilizada a temperatura ambiente. Esto es producto de la adición de cantidades suficientes de óxido dopante (de acuerdo a la temperatura y tipo de dopante).
- Zirconia parcialmente estabilizada (PSZ): la fase zirconia consiste en una matriz cúbica en la que se encuentran dispersas partículas finas de zirconia tetragonal en forma metaestable. Esto es producto de una adición insuficiente de óxido dopante.
- Zirconia tetragonal policristalina (TPZ): consiste en una única fase constituida por policristales de zirconia tetragonal parcialmente estabilizada con tamaño de grano muy pequeño (0,1-1 $\mu$ m).



Se obtiene al dopar la zirconia con pequeñas cantidades de óxido. La temperatura de sinterizado influye notablemente en el tamaño de los granos que se forman en dicho material: a bajas temperaturas es posible obtener un menor tamaño de grano (Kelly y Denry, 2008).

**Tabla 1.3** Propiedades y principales aplicaciones de la  $ZrO_2$  estabilizada

---

<b>Propiedades de la zirconia estabilizada</b>	<b>Aplicaciones</b>
Elevada resistencia a la flexión	Sensores de oxígeno
Elevada dureza	Celdas de combustible
Elevada tenacidad a la fractura	Aplicaciones estructurales
Elevada resistencia al desgaste	Barreras térmicas (álabes de turbina)
Elevado módulo elástico	Herramientas de corte (cuchillos y tijeras)
Resistencia a la corrosión	Implantes biomédicos (ortopédicos y dentales).
Estabilidad química (no reacciona con la mayoría de los metales)	
Bajo coeficiente de fricción	
Baja conductividad térmica	
Conductividad iónica	

---

### 1.1.6 Sistema binario $ZrO_2$ -CaO

El óxido de calcio es utilizado comercialmente para estabilizar a la zirconia pura. Este óxido al solubilizarse en la zirconia forma una solución sólida con dicha fase estabilizándola parcial o totalmente como fase cúbica (c- $ZrO_2$ ), de acuerdo a la temperatura de sinterizado y la cantidad de óxido adicionada.

Además como efecto del dopado con CaO se generan vacancias de oxígeno en la estructura cristalina de modo de mantener la electroneutralidad. La cinética de densificación de la zirconia dopada es determinada por la difusión a través de vacancias de oxígeno siendo el paso limitante de la velocidad la difusión de los cationes  $Ca^{+2}$  (Nath et al., 2007)

En relación a los demás óxidos utilizados para dopar a la zirconia, el óxido de calcio establece cierta ventaja debido a la estabilidad de la fase cúbica a todas las temperaturas, mientras que la estabilización con ytria o magnesia revierte la estructura a monoclinica a bajas temperaturas (Durrani et al., 2006).

En general la adición de CaO en un orden aproximado entre 7,5 a 8,7 % molar relativo a la fase  $ZrO_2$  permite obtener una fase parcialmente estabilizada (PSZ) que consiste básicamente en un equilibrio entre las fases monoclinica y cúbica.

Para aplicaciones comerciales en general se emplea un 8,4% molar de CaO en  $ZrO_2$  (Hannink, 2000). Por otra parte los materiales estándar con estabilización parcial contienen aproximadamente 5 % mol CaO mientras que para lograr la estabilización total se requiere una adición del orden de 20% molar. La zirconia estabilizada con calcio tiene aplicaciones específicas en diversos campos tecnológicos, principalmente en metalúrgica y electrónica. Los electrodos basados en esta composición contienen usualmente zirconia estabilizada con 10-16% molar de CaO (Muccillo et al., 2001). En general los usos más comunes de CaO-PSZ lo representan (Zender et al., 1990):

- Crisoles para el fundido de metales nobles
- Revestimientos de tubos en la industria del vidrio y de la fibra
- Componentes de hornos
- Placas para la industria electrónica

Los materiales de zirconia estabilizada con calcio se obtienen mediante diferentes rutas de procesamiento (Shukla et al., 1996; Contreras-García et al., 2000; Lin et al., 2011).

La reacción en estado sólido a altas temperaturas de polvos de óxido de calcio y zirconia constituye el método convencional (Durrani et al., 2006; Haberkö y Pyda, 1984;).

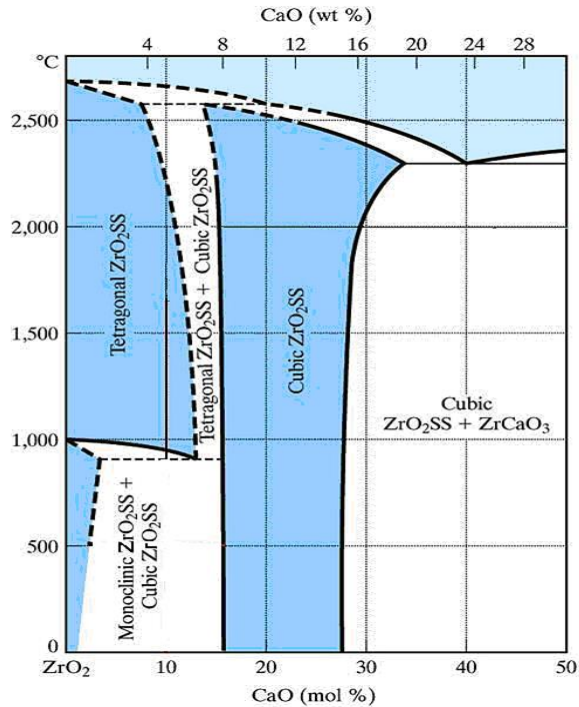
Otros métodos de obtención consisten en:

- Sinterizado convencional y por microondas de compuestos de calcio como  $CaCO_3$  o dolomita (Nath et al., 2008).
- Proceso sol-gel mediante el empleo de una técnica polimérica, con proceso de citrado (Mustafá, 2000).
- Molienda de alta energía de nanopartículas de zirconia y dolomita (Carretero et al., 2003)
- Polvos de  $ZrO_2$ -Hidroxiapatita producidos por método de precipitación química (Silva et al., 2001)

Stubican y Ray publicaron en 1977 un diagrama de fases del sistema  $ZrO_2$ -CaO. En este diagrama (figura 1.2) el eje horizontal representa la composición del sistema hasta 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  (31% en peso), punto en que se forma el zirconato de calcio ( $CaZrO_3$ ) como producto de la reacción entre ambas fases. El zirconato de calcio es un compuesto con alto punto de fusión de 2612°C de estructura cristalina ortorrómbica que posee importantes aplicaciones entre las cuales se destaca su empleo como material base (dopado) para la fabricación de sensores en estado sólido. Estos sensores son capaces de monitorear a altas temperaturas la concentración de hidrocarburos (metano, isopentano, tolueno, etc). Además se utilizan materiales basados en  $CaZrO_3$  como termistores a altas temperaturas y como electrolitos sólidos en celdas de combustible por ser conductores protónicos a altas temperaturas (Gonenli y Tas, 1999; Kobayashi et al., 1998).

En líneas generales el sistema CaO- $ZrO_2$  incluye (Wang, et al., 2009)

- Una fase líquida
- Cuatro fases que constituyen solución sólida: cúbica (css), tetragonal (tss), monoclinica, y periclasa (pss)
- Cuatro compuestos intermedarios: ortorrómbico ( $o$ - $CaZrO_3$ ), cúbico ( $c$ - $CaZrO_3$ ),  $CaZr_4O_9$  y  $Ca_6Zr_{19}O_{44}$ .



**Figura 1.2** Diagrama de equilibrio de fases binario del sistema  $ZrO_2$ -CaO.

En general se acepta que el compuesto intermedario  $CaZrO_3$  funde a  $2612^{\circ}C$ . Por otra parte en este sistema se determinó una reacción eutéctica a elevada temperatura:  $2250^{\circ} \pm 20^{\circ}C$  y 23% en peso de CaO y dos reacciones eutectoides a temperaturas relativamente bajas:  $1000^{\circ}C$  y 2.5% en peso de CaO y  $850^{\circ} \pm 150^{\circ}C$  y 15% molar de CaO. A su vez como se puede observar en el diagrama el punto de fusión disminuye al incrementar el contenido de CaO en la composición.

En general entre 3 y 7% en peso de CaO se precisa para atenuar el efecto de la transformación m-t. Por encima de esta composición y superando los  $1000^{\circ}C$  se presentan las fases tetragonal y cúbica, mientras que la fase cúbica se estabiliza entre 8 y 14 % en peso de CaO (Callister y Rethwisch, 2009).

Asimismo Duwez (Duwez et al., 1952) encontró utilizando análisis térmico diferencial que la temperatura de transformación m-t se reduce al aumentar la cantidad de CaO por encima de 16% molar.

El efecto de la temperatura en el grado de estabilización de la zirconia es importante pues influye lógicamente en la cinética de los procesos difusivos involucrados en la reacción en estado sólido entre el CaO y la  $ZrO_2$ . Las reacciones en los sistemas con  $ZrO_2$  a relativamente bajas temperaturas (inferiores a 1400 °C) proceden con lentitud debido a la baja velocidad de difusión (Michel et al., 1993). Lo mismo sucede con los procesos de precipitación, descomposición eutéctica y otros procesos ordinarios y a su vez es difícil alcanzar el equilibrio.

## 1.2 Cementos de Aluminato de Calcio (CAC)

### 1.2.1 Clasificación y aplicaciones en el campo de los materiales refractarios

Los cementos de aluminato de calcio encuentran diversas e importantes aplicaciones en el campo de los materiales refractarios a nivel industrial debido a que su composición rica en alúmina les confiere una alta resistencia química y mecánica (Lee et al., 2001). El contenido de alúmina varía de acuerdo a la clase de cemento entre aproximadamente un 40 y 80% en peso y delimita el rango de temperatura óptimo para la aplicación del material.

Las materias primas a partir de las cuales se fabrican dichos cementos son principalmente: caliza de elevada pureza y compuestos de alto contenido en alúmina (bauxitas, lateritas, alúminas obtenidas por proceso Bayer, etc).

La producción industrial actualmente se basa en un proceso de fusión en atmósfera reductora utilizando hornos de reverbero para la obtención de CAC de contenidos medios y bajos en alúmina (45-55%  $Al_2O_3$ ) y hornos rotatorios para la obtención de CAC de altos contenidos de alúmina (70%  $Al_2O_3$ ) (Rivas Mercury et al., 2003)

En la tabla 1.4 se muestra la clasificación de los CAC de acuerdo a la cantidad de alúmina presente en su composición ([www.Kerneos.com](http://www.Kerneos.com)).

**Tabla 1.4** Composición química de los cementos de aluminatos de calcio

Tipo de Cemento	Contenido de alúmina	Análisis Químico (% en peso)			
		$Al_2O_3$	CaO	$SiO_2$	$Fe_2O_3$
CAC 40	bajo	36-42	36-42	3-8	10-20
CAC 50	medio	48-60	36-42	3-8	1-3
CAC70-80	alto	68-80	17-30	<0.5	<0.5

El óxido de calcio y la alúmina reaccionan formando varias fases cementicias entre las cuales predomina el monoaluminato de calcio (CA) y el dialuminato de calcio  $CA_2$ . El CA constituye la fase mineral principal de los CAC, mientras que el  $CA_2$  está presente menor cantidad. Ambas fases, en especial el CA, son las responsables de las propiedades del cemento como el grado de hidratación, el fraguado y la resistencia mecánica.

Por otra parte el contenido de impurezas provenientes de las materias primas utilizadas para la elaboración incide de manera notable en las propiedades del cemento (Puig, 2002). Estas impurezas representadas por óxidos de hierro, silicio, magnesio y álcalis reaccionan con el óxido de calcio y la alúmina formando compuestos no hidratables como por ejemplo titanato de calcio, ferritas de aluminato de calcio y aluminosilicatos de calcio que reducen la cantidad de CA disponible afectando las propiedades de hidratación, fraguado y resistencia mecánica del cemento.

La principal aplicación de los CAC lo representa la formulación de hormigones refractarios para uso industrial en procesos que involucran altas temperaturas como por ejemplo la fabricación del acero. Por otra parte son empleados en el área de la construcción como componentes de mezclas minerales y orgánicas complejas para aplicaciones específicas (autonivelación de pavimentos, cementos de azulejo) (Scrivener et. al., 1999). Además su uso se ha extendido en aplicaciones tecnológicas específicas debido a sus óptimas propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas (Altay et al., 2010).

### 1.2.2 Composición en base al diagrama de fases $CaO$ - $Al_2O_3$

La composición de los CAC se encuentra representada en el diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario CAS. En particular, la zona correspondiente al sistema binario  $CaO$ - $Al_2O_3$  (figura 1.3) determina la composición de mejor calidad en cuanto a su refractariedad (Briebach, 1972) dado que en esta zona se encuentra el campo de cristalización del CA, que como se mencionó, constituye la fase principal de estos cementos.

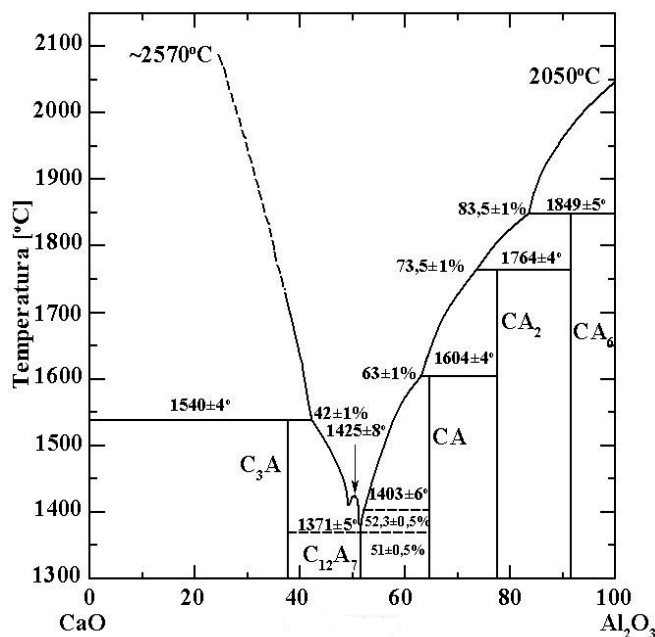
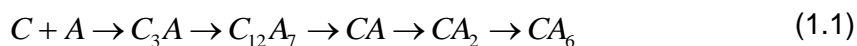


Figura 1.3 Diagrama de equilibrio de fases binario del sistema  $CaO$ - $Al_2O_3$

La restricción en cuanto al contenido de sílice ( $SiO_2$ ) (la cantidad debe ser inferior al 5%) tiene como objeto evitar la formación de la fase mineral conocida como gehlenita ( $C_2AS$ ) que tiene bajas propiedades hidráulicas y que provoca además una fuerte reducción del contenido de CA.

Es por este motivo que los cementos de aluminato de calcio obtenidos a partir de bauxitas de alto contenido en hierro y sílice tienen un uso limitado como materiales refractarios (Bolger, 1997).

Durante el proceso de sinterizado en horno la reacción entre el CaO y la  $Al_2O_3$  evoluciona hacia la formación de aluminatos de calcio con mayor contenido de alúmina en relación a la cantidad de CaO como se describe:



### 1.2.3 Cementos de alta alúmina (HAC)

Dentro del grupo de los cementos de aluminato de calcio, los de mayor contenido de alúmina (70-80%  $Al_2O_3$ ) o cementos de alta alúmina (HAC) son los que resisten las condiciones más severas de servicio, siendo aptos para su aplicación en rangos de temperatura entre los 1500 - 1800°C.

En general los cementos comerciales de HAC contienen como fases cristalinas principales CA y  $CA_2$ , junto a trazas de  $\alpha$ - $Al_2O_3$  y  $C_{12}A_7$  (Parker y Sharp, 1982). El agregado de  $\alpha$ - $Al_2O_3$  tiene como fin disminuir el contenido de CaO y aumentar la refractariedad (Rivas Mercury et al., 2003).

Se fabrican por sinterizado en horno rotatorio de la mezcla de materias primas de elevada pureza: caliza y alúmina calcinada obtenida por proceso Bayer.

En la actualidad se emplean predominantemente en el desarrollo de refractarios monolíticos, principalmente en el campo de los hormigones refractarios en los que se desempeñan básicamente como conglomerantes hidráulicos.

Fue a inicios de la década del 70 en que los cementos de 70 % de  $Al_2O_3$  comenzaron a emplearse en la formulación de hormigones de bajo cemento (Kopanda, 1990). Actualmente continúa la tendencia a disminuir el contenido de cemento en los refractarios con objeto de reducir el nivel total de CaO en la formulación de modo de evitar la formación de fases de bajo punto de fusión al combinarse el CaO con la sílice presente en los agregados refractarios.

Por otra parte cabe destacar que no existe en la actualidad reportes de mezclas formuladas a partir de cemento de alta alúmina y zirconia, composición objeto de estudio de la presente tesis. En trabajos previos se reportó la sinterización de compositos de mullita- $ZrO_2$  a partir de hormigones de bauxita y alúmina con bajo contenido de HAC y zircón, analizando sus propiedades refractarias (Zawrah, 2007). Similarmente se reportó el desarrollo de t- $ZrO_2$ , además de espinela, periclasa y CaO, fases vítreas de silicato y MgO, obtenidos a partir de mezclas de agregados de magnesita, zircón y cemento refractario de alta alúmina por sinterizado a 1550 °C (Awaad y Othman, 2006).

A la vez estos cementos comúnmente actúan como fase ligante en hormigones refractarios de  $Al_2O_3$ -MgO (Braulio et al., 2011).

### 1.2.4 Propiedades de las fases CA, $CA_2$ y $CA_6$

Los compuestos binarios del sistema CaO- $Al_2O_3$  son ampliamente utilizados en cementos para aplicaciones a altas temperaturas y en óxidos refractarios, presentando un amplio rango de aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas.

En la tabla 1.4 se describen algunas propiedades referidas a las principales fases del sistema mencionado.

Es importante destacar que los aluminatos de calcio presentan una gran ventaja en relación a los cementos refractarios utilizados tradicionalmente que reside en su gran resistencia frente al choque térmico debido a su bajo coeficiente de dilatación térmico.

**Tabla 1.4** Propiedades de las principales fases del sistema CaO- $Al_2O_3$

Fase mineral	Composición química (%p/p)		Temperatura de fusión (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Sistema cristalino
	C	A			
$C_{12}A_7$	48.6	51.4	1415-1495	2.69	Cúbico
CA	35.4	64.6	1600	2.98	Monoclínico
$CA_2$	21.7	78.3	1750-1765	2.91	Monoclínico
$CA_6$	8.4	91.6	1830	3.38	Hexagonal

El dialuminato de calcio ( $CaAl_4O_7$ ) o  $CA_2$  es un compuesto refractario cuyo punto de fusión incongruente es de  $1765 \pm 25^\circ C$  (Rivas Mercury et al, 2003). Se encuentra naturalmente en rocas terrestres e incluso se ha encontrado en meteoritos. En la actualidad este compuesto ha suscitado gran interés en el campo de los materiales refractarios debido a poseer muy bajo coeficiente de dilatación térmica ( $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ K^{-1}$  a  $372 \text{ } ^\circ K$ ) propiedad de gran importancia en la resistencia al choque térmico (Jonas et al., 1999; 2006). Lacerda et al (1988) reportaron que la fase  $C_{12}A_7$  se comporta como un conductor iónico a altas temperaturas. En tanto el hexaaluminato de calcio o  $CA_6$  ( $CaAl_{12}O_{19}$ ,  $CaO_6Al_2O_3$ ) es una conocida fase interfacial en compositos de óxidos cerámicos reforzados con fibras que produce una mejora en las propiedades mecánicas del material (Altay et al., 2010). Es un aluminato estable que se encuentra al final de diagrama binario de fases en la zona rica en alúmina. En la naturaleza se encuentra como mineral hibonita (Paul Hibon descubrió este mineral en 1956).

### 1.3 Sinterizado

El sinterizado es esencialmente un proceso físico consistente en el tratamiento térmico con o sin aplicación de presión externa de un polvo (aglomerado de partículas finas) de modo de producir un cuerpo cerámico denso y resistente. La

temperatura de tratamiento térmico debe ser eficaz para estimular los mecanismos de transporte de materia que conllevan a la densificación requerida y a la vez debe ser lógicamente inferior al punto de fusión del material (Kang, 2005).

Durante dicho proceso es posible que ocurra también reacción química entre los componentes del sistema, tal es el caso del sistema que se estudia en el presente trabajo ( $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$ ). Ambos procesos pueden ocurrir en forma simultánea o bien primero producirse la densificación y luego la reacción o viceversa.

En el estudio del sinterizado de un material cerámico resulta fundamental entender cómo influyen determinadas variables de proceso, siendo las principales: la temperatura, la presión aplicada, el tamaño de partícula y la atmósfera gaseosa del equipo donde se realiza el proceso. Estas variables pueden ser controladas. Sin embargo otras variables que resultan difíciles de controlar inciden igualmente de manera significativa en el sinterizado, como es el caso de las características del polvo (por ejemplo grado de pureza) y el empaquetamiento de partículas.

El polvo en verde, es decir antes de ser tratado térmicamente, está compuesto de granos individuales separados por una porosidad estimada de 25-60% en volumen dependiendo lógicamente del tipo de material y del método de procesamiento. Con el fin de mejorar propiedades mecánicas como por ejemplo resistencia, dureza y conductividad térmica es necesario eliminar el máximo de porosidad posible.

Sin embargo en otras aplicaciones, como por ejemplo en filtros cerámicos es preciso incrementar la resistencia sin que esto ocasione una disminución de la permeabilidad de gases.

Comprender el efecto de las variables de proceso mencionadas en el sinterizado ayuda entonces a diseñar las condiciones que permitan la obtención de una determinada microestructura del cerámico, de acuerdo a las propiedades del material que sean requeridas para la aplicación precisada.

La fuerza impulsora para el sinterizado es el transporte o difusión de materia por lo que la temperatura constituye la principal variable. Tras el sinterizado se produce una reducción de la energía total del sistema de manera que este alcanza la estabilidad termodinámica. A la vez la cinética del transporte de materia que en el caso de sinterización en estado sólido depende netamente de procesos difusionales debe derivar en un tiempo razonable de proceso. El flujo difusivo depende del gradiente de concentración de la especie que difunde así como del tipo y concentración de defectos en el sólido (poros, grietas, dislocaciones de grano).

En general en los cerámicos policristalinos la difusión, que involucra el transporte de iones y átomos, procede por distintos mecanismos que pueden manifestarse de manera simultánea, resultando sumamente complejo el estudio del sinterizado.

En la tabla 1.5 se detallan los mecanismos probables de transferencia de materia. Sólo ciertos mecanismos conducen a la contracción y densificación (Kingery et al., 1976). La difusión superficial, la difusión a través de la red cristalina desde la superficie de las partículas al cuello conducen al crecimiento de cuello (área de contacto entre partículas) sin producir densificación, dado que no permite que los centros de las partículas se acerquen.



En cambio los mecanismos de difusión a través de los bordes de grano (difusión intergranular) y de difusión a través de la red cristalina en los cuales el transporte de materia procede desde el límite de grano hacia cuello entre partículas producen densificación. Como se señaló cada mecanismo puede manifestarse de manera individual o en combinación con otros, de modo que su contribución al proceso de sinterizado depende de la velocidad relativa de cada uno de estos.

**Tabla 1.5** Mecanismos posibles de transferencia de materia en estado sólido

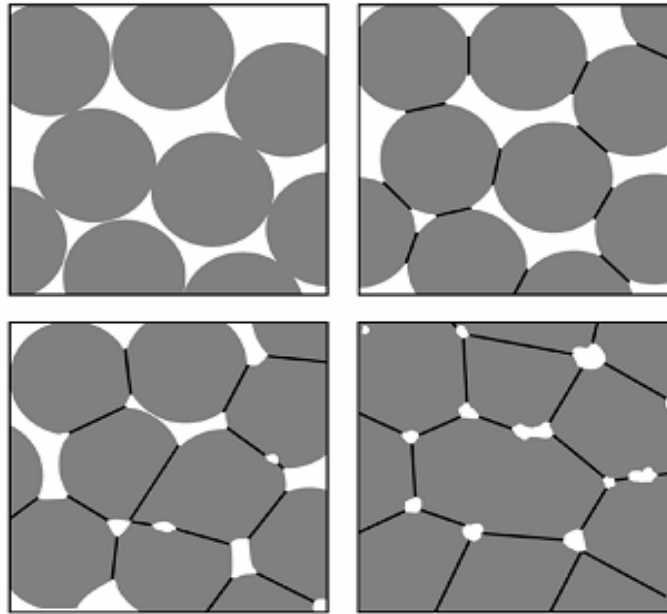
Mecanismo de transporte	Fuente de materia	Sumidero de materia	Contracción (eliminación de la porosidad)
Difusión superficial	Superficie	cuello entre partículas	NO
Difusión a través de la red cristalina (volumen)	Superficie	cuello entre partículas	NO
Difusión a través de los bordes de grano (intergranular)	límite de grano	cuello entre partículas	SI
Difusión a través de la red cristalina (volumen)	límite de grano	cuello entre partículas	SI
Difusión a través de la red cristalina (volumen)	Dislocaciones	cuello entre partículas	SI

Como se puede observar esquemáticamente en la figura 1.4 durante el sinterizado los poros inicialmente presentes pueden cambiar de forma, formando canales o esferas aisladas.

En general tanto el tamaño como la forma de los poros presentan variación durante el tratamiento térmico, tornándose esféricos y de menor tamaño al avanzar dicho proceso (Kingery et al., 1976).

A fin de simplificar el estudio teórico del efecto de los principales parámetros de sinterizado según el mecanismo que proceda se parte de la suposición de un modelo de dos esferas de gran radio inicialmente tangentes y que progresivamente al avanzar el sinterizado se vuelven secantes.

Al inicio del sinterizado se produce la formación de cuellos o puentes entre partículas. En general en este estado de la sinterización no tiene lugar un crecimiento apreciable de los granos y la contracción macroscópica de la muestra es prácticamente despreciable. El sólido y los poros forman todavía un material continuo (porosidad alta). La difusión superficial es el mecanismo de transporte de materia más importante al inicio del sinterizado tal como se ha demostrado de manera teórica y experimental (mediante este mecanismo solo crece el área del cuello entre las partículas sin afectar a la contracción y a la porosidad).



**Figura1.4** Evolución del grado de interconexión entre partículas y de la porosidad según la etapa de sinterizado.

Una ecuación general deducida por Kuczynski (1949) para materiales cerámicos (ecuación 1.2) relaciona el grado de densificación ( $\Delta L / L_0$ ) con distintas variables del proceso para el mecanismo en cuestión:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left( \frac{80D_v\gamma\Omega}{2^5KT} \right)^{2/5} D_p^{-6/5} t^{2/5} \quad (1.2)$$

donde  $D_v$  es el coeficiente de difusión de vacancias,  $\gamma$  es la energía superficial,  $K$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura,  $\Omega$  es el volumen de vacancias,  $D_p$  es el diámetro de partícula y  $t$  es el tiempo de sinterizado.

Esta ecuación resulta de gran importancia en la comprensión del proceso de sinterizado pues indica la magnitud de la influencia de distintas variables que pueden ser controladas de modo de lograr el grado de densificación que requiera la aplicación del material.

Es de conocimiento general que la velocidad de sinterizado decrece con el tiempo por lo cual extender el sinterizado por períodos largos de manera de obtener una mejora de las propiedades del material resulta poco práctico.

Por lo tanto el tiempo no significa una variable crítica en el control del proceso de sinterizado.

En cambio esta ecuación indica una dependencia inversamente proporcional (aproximadamente) entre el tamaño de partícula y el grado de densificación,

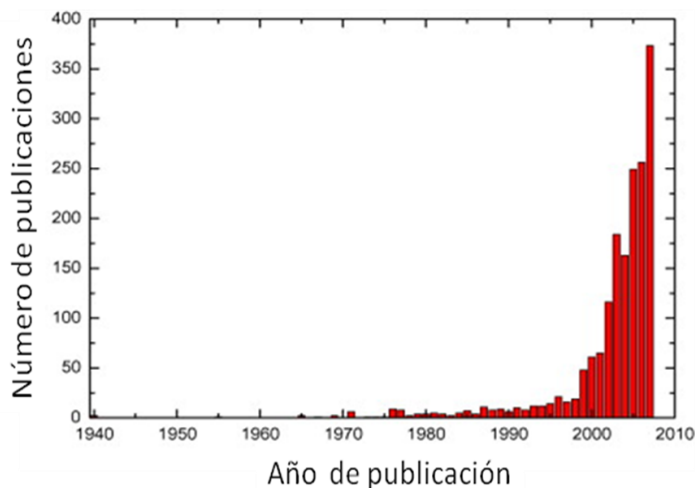
poniendo de manifiesto la fundamental influencia de este parámetro en dicho proceso.

La dependencia del tamaño de partícula se debe principalmente al incremento de la fuerza motriz (a través de cambios de curvatura) siendo el grado de sinterización la relación entre el tamaño de cuello y el tamaño de partícula.

### 1.3.1 Spark Plasma Sintering (SPS)

Dentro de las técnicas de sinterizado basadas en la aplicación de corriente eléctrica denominadas en general ECAS (electric current activated/assisted sintering), el Spark Plasma Sintering (SPS) o sinterizado por descarga de plasma es actualmente la de mayor difusión (Munir et al., 2006). Esta técnica consiste esencialmente en un sinterizado rápido asistido por presión que genera pulsos de plasma de elevada temperatura (“spark plasma”) entre los huecos del polvo, previamente compactado, por medio de una descarga eléctrica pulsada de corriente continua. De este modo es posible una óptima consolidación de polvos a temperaturas bajas y en períodos cortos de tiempo lo cual representa una ventaja significativa frente a las técnicas de sinterización convencionales.

La creciente importancia de estos métodos como una herramienta para la consolidación de polvos es demostrada por el gran número de publicaciones científicas en años recientes (Omori, 2000; Orru et al., 2009). Si bien existe conocimiento de que esta técnica fue desarrollada en 1906 no fue sino hasta finales de los años ´90 que las publicaciones crecieron notablemente. La figura 1.5 muestra el número de publicaciones por año en los últimos 70 años donde se ve claramente la explosión de estas metodologías desde 1999, con un crecimiento importante llegando a las casi 400 publicaciones anuales (Rendtorff et al., 2012).



**Figura 1.5** Números de publicaciones referidas a la técnica SPS.

Asimismo el número de patentes de invención de equipos (Estados Unidos, Europa y Japón) muestra un comportamiento similar al observado en las publicaciones.

### **1.3.1.1 Descripción de la técnica**

SPS se basa esencialmente en la aplicación en simultáneo de un pulso de presión uniaxial junto a una descarga eléctrica de alto voltaje sobre el polvo a sinterizar, lo que da lugar al conocido “efecto joule” entre las partículas (Tiwari et al., 2009). Los electrones provenientes de la descarga eléctrica aplicada impactan contra los átomos del material transformándose parte de su energía cinética en calor lo cual origina una corriente de plasma que al propagarse activa los mecanismos de transferencia de materia logrando un sinterizado rápido y eficiente. Este fenómeno de transferencia de calor interno permite alcanzar velocidades de calentamiento que pueden alcanzar los  $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ . Debido al mismo efecto las partículas de la superficie se funden a la vez que se genera una deformación plástica a nivel superficial que se compensa mediante la aplicación de presión (es posible operar a presiones de hasta 1 GPa).

Por todo lo expuesto, esta técnica permite obtener compactos de alta densidad (densidades cercanas a las teóricas) al retener una microestructura fina con un mínimo crecimiento de grano en tiempos cortos de sinterizado (unos pocos minutos). Justamente la notable reducción del tiempo de sinterizado frente a las técnicas de consolidación convencionales logra inhibir el crecimiento de grano.

### **1.3.1.2 Comparación entre SPS y técnicas de sinterizado convencionales**

La tecnología SPS presenta importantes ventajas en comparación a las técnicas de sinterizado convencionales (Munir et al., 2006, 2011; Rendtorff et al., 2012)

- Mayores velocidades de calentamiento / enfriamiento
- Menores temperaturas de sinterización
- Mesetas de mantenimiento más cortas
- Capacidad de consolidar polvos que resultan difíciles de sinterizar por otras metodologías
- Eliminación de la necesidad de aditivos de sinterización
- No existe la necesidad de realizar una compactación previa
- Estas técnicas son menos sensibles a las propiedades iniciales de los polvos
- Es posible obtener materiales con mejores propiedades (mecánicas, de fractura, etc).

### **1.3.1.3 Aplicaciones de SPS en el sinterizado de materiales cerámicos**

La técnica SPS se ha aplicado en el sinterizado de una diversa cantidad de materiales con interesantes aplicaciones entre los que se incluyen metales, polímeros, cerámicos y compositos (Omori, 2000).

Entre los materiales de mayor trascendencia en la actualidad obtenidos por SPS se encuentran:

- Nitruros de carbono:
  - ✓ Nitruro de titanio (TiN) (Graziani et al., 1995)
  - ✓ Metales de transición carbonitrados (Borrell et al., 2012)
  - ✓  $Al_2O_3$ -SiC (Wang et al., 2000)
- Cerámicos transparentes:
  - ✓  $Al_2O_3$  (Demuyncka et al., 2012; Suarez et al., 2009)
  - ✓ YAG (Frage et al., 2010)
  - ✓  $ZrO_2$  (Casolco et al., 2008 ; Zhang et al., 2011)
  - ✓ Aluminato de magnesio con espinela (Frage et al., 2007; Morita et al., 2009)
- Biomateriales
  - ✓ Hidroxiapatita (Gu et al., 2002)

Los nitruros de carbono se emplean en general como herramientas de corte, presentando una elevada dureza.

Los cerámicos transparentes deben presentar una elevada densidad, pequeño tamaño de grano y porosidad reducida (inferior al 0,05%) de modo de presentar una óptima transparencia (propiedad óptica).

En cuanto al campo concerniente a los biomateriales la hidroxiapatita se emplea fundamentalmente en implantes (Martz et al., 1997)

Por otra parte en cuanto a la aplicación de SPS en la fabricación a escala industrial de piezas de geometría compleja se han producido:

- Piezas huecas
- Boquillas
- Imanes anulares
- Pistones para la industria automotriz
- Elementos de fricción para frenos de discos
- Materiales funcionalizados de simetría cilíndrica
- Moldes para la fabricación de lentes de cristal
- Moldes de trefilado

#### **1.3.1.4 Mecanismos de transporte de materia en SPS**

Los mecanismos de densificación y de crecimiento de grano que proceden durante el sinterizado por SPS continúan siendo objeto de continua investigación dada la

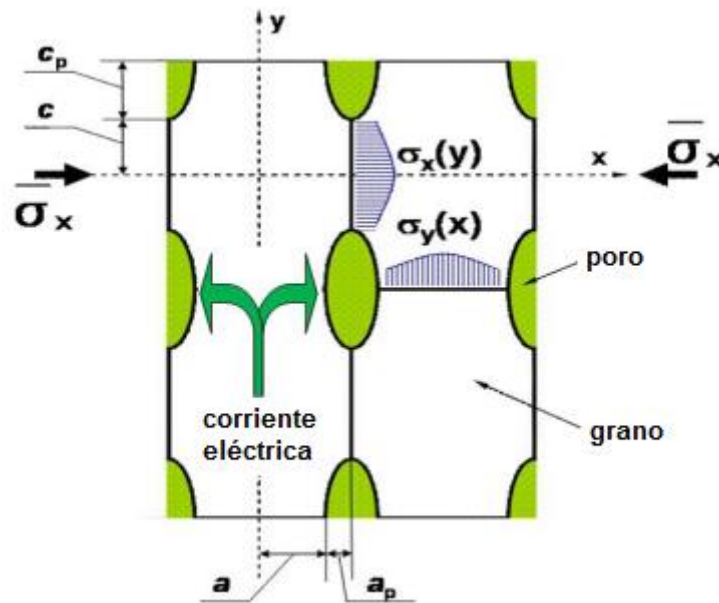
suma complejidad que implica esta técnica (Grasso et al., 2009; Maizza et al., 2007). Olevsky et al. (2009) señalaron como principales fenómenos influyentes en la densificación, contribuyentes al transporte de masa durante el sinterizado por SPS las siguientes:

- Difusión por borde de grano
- Deformación bajo carga
- Presión externa aplicada
- Tensiones durante el sinterizado
- Electromigración

Olevsky y Froyen en 2006 propusieron un modelo constitutivo para describir el proceso de sinterizado por SPS.

$$\epsilon_x = \epsilon_{gbx} + \epsilon_{crx} \quad (1.3)$$

Donde  $\epsilon_x$  representa la contracción en la dirección x,  $\epsilon_{gbx}$  representa la contracción debida a la difusión por borde de grano y  $\epsilon_{crx}$  representa la contracción debida a la deformación bajo carga. En la figura 1.6 se esquematiza el sinterizado por SPS.



**Figura 1.6** Representación de la anisotropía del sinterizado en cerámicos policristalinos, donde  $G=a=c$  es el tamaño de grano y  $r_p=a_p=c_p$  es el radio de poro.

El desarrollo de la ecuación 1.3 deriva en la expresión dada por la ecuación 1.4

$$\varepsilon_x = -\frac{\delta_{gb} D_{gb}}{kT} \frac{\Omega}{(G+r_p)^2} \left\{ \frac{Z_{eq}^* U}{\Omega l} + \frac{3\alpha}{G} \left[ \frac{1}{r_p} - \frac{1}{2G} \right] - \sigma_x \frac{G+r_p}{G^2} \right\} \left\{ \frac{\left( \frac{3\theta}{2} \right)^{3/2} \left[ \frac{3\alpha}{2G} (1-\theta)^2 - \sigma_x \right]}{A(1-\theta)^{5/2}} \right\}^{1/m} \quad (1.4)$$

Donde G es el tamaño de grano,  $r_p$  es el radio de poro, A y m representan respectivamente el factor de frecuencia y el exponente de deformación por creep,  $D_{gb}$  es el coeficiente de difusión por borde de grano,  $\delta_{gb}$  es el espesor de borde de grano, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta,  $\Omega$  es el volumen atómico,  $Z_{eq}^*$  es la valencia de migración de iones, U y l son potenciales eléctricos,  $\alpha$  es la tensión superficial,  $\sigma_x$  es la tensión externa en la dirección x,  $\theta$  es la porosidad.

Más recientemente Olevsky (2013) consideró la influencia de distintos parámetros en los mecanismos de densificación y de crecimiento de grano al aplicar SPS, los cuales se describen en la tabla 1.6.

**Tabla 1.6** Parámetros principales del sinterizado por SPS

<b>Principales fenómenos que favorecen el transporte de materia durante el sinterizado por SPS</b>	
<b>Efectos térmicos en SPS</b>	<b>Efectos de campo en SPS</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Altas tasas de calentamiento.</li> <li>✓ Distribución no uniforme de altas temperaturas localizadas (fusión local y sublimación).</li> <li>✓ Gradientes de temperatura macroscópicos.</li> <li>✓ Deformación bajo carga no lineal (creep) por efecto de la influencia de la presión externa.</li> <li>✓ Difusión y tensión térmica.</li> <li>✓ Dependencia del crecimiento y engrosamiento de grano con la temperatura y con los mecanismos de densificación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Electromigración (mejora de la difusión).</li> <li>✓ Electroplasticidad.</li> <li>✓ Ruptura dieléctrica de las películas de óxido en los límites de grano. <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Ponderomotive forces (fuerza no-lineal que experimenta una partícula cargada en un campo electromagnético oscilante).</li> <li>✓ Pinch effect (compresión por acción de fuerzas magnéticas).</li> <li>✓ Surface plasmons (oscilaciones electrónicas coherentes en la interfaz entre dos fases).</li> </ul> </li> </ul>

#### 1.3.1.4.1 Mecanismo de difusión térmica

En SPS en contraste con la consolidación de polvos convencionales los altos gradientes de temperatura locales pueden derivar en fuerzas impulsoras adicionales para la consolidación.

En tal aspecto Olevsky (2009) demostró la posible significancia de un mecanismo adicional, no considerado en las teorías convencionales, que da relevancia al efecto provocado por los gradientes de temperatura (que se generan durante el sinterizado por SPS) en el transporte de materia. Este mecanismo denominado como “difusión térmica”, y aplicable en polvos cerámicos, representa fundamentalmente una fuerza impulsora adicional en el sinterizado por SPS y tiene su origen en la presencia de gradientes de temperatura espaciales que causan la difusión de vacancias.

Para el caso de difusión atómica y de vacancias en sólidos cristalinos, este efecto fue estudiado por numerosos autores incluyendo una interpretación teórica propuesta por Shewmon (1958) y Schottky (1965).

En la ecuación 1.5 se representa el citado mecanismo:

$$J = -D \left( \Delta C_v + C_v \frac{Q^*}{kT} \frac{\Delta T}{T} \right) \quad (1.5)$$

Donde J es el flujo de vacancias, D es el coeficiente de difusión,  $C_v$  es la concentración de vacancias,  $\Delta C_v$  es el gradiente de concentración de vacancias, Q el calor de transporte de vacancias, y  $\Delta T$  es el gradiente de temperatura.

Esta ecuación combina dos fenómenos de gradiente de temperatura: el primero correspondiente al término  $-D\Delta C_v$  describe el flujo de vacancias causado por la distribución de concentración espacial no uniforme, el segundo correspondiente al término  $-DC_v Q/kT(\Delta T/T)$  es la manifestación directa del denominado efecto “ludwing soret” o termodifusión en sólidos cristalinos, que representa el efecto del gradiente de temperatura sobre la difusión de un conjunto de partículas, dando lugar a un gradiente de concentración.

A continuación se describen algunos de los fenómenos citados en este apartado, de modo de comprender mejor como actúan las variables del proceso en relación a estos.

#### 1.3.1.5 Efecto de las variables de proceso

##### 1.3.1.5.1 Influencia de la corriente eléctrica

La influencia de la corriente eléctrica en el transporte de materia durante el sinterizado por SPS ha sido demostrada fehacientemente en numerosas investigaciones. La corriente favorece el transporte de materia mediante:



- ✓ Electromigración
- ✓ Generación de defectos locales
- ✓ Favorecimiento del movimiento de dislocaciones

Conrad en 2002 realizó estudios extensivos del efecto del campo eléctrico (corriente) en gran variedad de materiales. En una investigación reciente se demostró que la imposición de un modesto campo eléctrico reduce el esfuerzo a la fluencia de tracción en los óxidos de MgO,  $Al_2O_3$ , y t- $ZrO_2$ , atribuyendo el decrecimiento a la reducción del potencial electroquímico para la formación de vacancias. A la vez se reportó el retardo en el crecimiento de grano como consecuencia del efecto de campo.

Otros factores que posiblemente influyen en el retardo de crecimiento de grano pueden ser: el efecto del campo eléctrico en la segregación de iones del soluto (Y en el caso de la  $ZrO_2$ ), el decrecimiento en la energía de borde de grano o la disminución de la movilidad iónica. El retardo en el crecimiento de grano resultó consistente con recientes observaciones de la influencia del campo eléctrico en t- $ZrO_2$  y en zirconia tetragonal estabilizada con ytria (YSZ) (Ghosh et al., 2009)

#### 1.3.1.5.1.2 Electromigración

Se ha demostrado que la electromigración puede representar un componente significativo en la aceleración difusional por efecto de la corriente eléctrica (Munir y Quach, 2011; Olevsky, 2013).

De este modo el efecto del campo eléctrico en el transporte de materia puede ser evaluado por la teoría de electromigración la cual es postulada mediante la siguiente expresión (ecuación 1.6):

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \frac{RT \partial \ln C_i}{\partial x} + F z^* E \quad (1.6)$$

Donde  $J_i$  es el flujo difusivo de la especie  $i$ ,  $D_i$  es el coeficiente de difusión,  $C_i$  la concentración de la especie,  $F$  es la constante de faraday,  $z^*$  es la carga efectiva de las especies que difunden,  $E$  es el campo eléctrico,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura.

#### 1.3.1.5.2 Efecto de la presión

El efecto de la presión en el sinterizado ha sido extensamente estudiado, siendo el ejemplo más común el hot pressing (HP) o prensado en caliente.

(German, 1996) realizó un trabajo de recopilación acerca del efecto de esta variable de proceso en el sinterizado.

En principio la aplicación de presión durante el sinterizado produce un incremento del potencial químico, como se describe en la ecuación 1.7

$$\mu_i = \mu_i^0 - \sigma_n \Omega_i \quad (1.7)$$

Donde  $\mu_i$  es el potencial químico de una partícula interfacial bajo tensión,  $\mu_i^0$  es el potencial químico estándar,  $\sigma_n$  es la tensión normal en la interfase y  $\Omega_i$  es el volumen atómico de las especies que difunden.

Por otra parte la presión influye específicamente en procesos como el flujo plástico y el creep. A la vez su efecto produce un reordenamiento de partículas y deriva en una destrucción de los aglomerados en polvos.

En el prensado en caliente el reordenamiento de las partículas contribuye a la densificación en la etapa inicial, mientras que el deslizamiento del límite de grano resulta necesario para acomodar los cambios de forma controlados por difusión, que ocurren durante las etapas intermedias y finales de la sinterización. El deslizamiento del límite de grano y el transporte de masa difusional ocurren de manera simultánea, siendo el mecanismo más lento el que controla la velocidad de densificación.

La relación entre la temperatura y la presión durante este proceso puede describirse mediante la siguiente expresión:

$$\frac{d\rho}{(1-\rho)dt} = B \left( \frac{g\gamma}{X+P} \right) \quad (1.8)$$

Donde  $\rho$  es la densidad expresada en fracción, B es un parámetro que incluye la temperatura y el coeficiente de difusión de las especies más lentas, g es una constante geométrica,  $\gamma$  es la energía superficial, X es un parámetro que representa la escala de tamaño relativa al tamaño de partícula, t es el tiempo y P es la presión efectiva. La presión efectiva ejercida sobre los poros varía de acuerdo a la geometría de los poros y el estado de sinterizado, pero se asume que su valor es proporcional a la presión macroscópica aplicada.

Como fue demostrado por Quach et al. (2010) a las temperaturas más bajas el transporte difusional es de menor efectividad, lo que en la ecuación se traduce en un valor del parámetro B relativamente pequeño resultando de este modo trascendente el efecto de la presión. Sin embargo a altas temperaturas ocurre lo contrario es decir, el efecto de la presión comienza a ser menos significativo.

Shen et al. (2002) estudiaron la cinética de sinterizado de polvos comerciales de alúmina con tamaño de partícula submicrométrico, efectuando el sinterizado entre

1100 y 1600 °C, y analizaron el efecto de la variación de presión en el grado de densificación (densidad relativa), aplicando presiones de 50 y 200 MPa. Los resultados obtenidos entre 1100 y 1200 °C indicaron un efecto importante de la presión en la densidad relativa: los compactos sinterizados a 1200 °C a 50 MPa presentaron una densidad relativa de 0.95 en tanto los mismos compactos presentaron una densidad de 0.99 al aumentar la presión aplicada a 200 MPa. Sin embargo a partir de 1300 °C el incremento de la presión dejó de influir en el grado de densificación. Los mismos autores señalaron que la mejora en el grado de densificación a bajas temperaturas, cuando se aplica una presión alta, se relaciona probablemente con el hecho de que cada partícula se va rodeando de un número cada vez mayor de otras partículas a medida que la presión se incrementa. Esto depende a la vez de la alta densidad de empaquetamiento de las partículas. Si los polvos precursores contienen aglomerados, estos probablemente se rompan más fácilmente a medida que la presión aplicada se incrementa acelerándose de este modo la densificación. Por otra parte cuando el tamaño de partícula es pequeño (relacionado con la energía superficial) la contribución relativa de la presión resulta pequeña siendo por el contrario más importante a medida que el tamaño de partícula aumenta, tal como se describe en la ecuación 1.9:

$$P = g \left( \frac{\gamma}{x} \right) \quad (1.9)$$

Esta ecuación permite calcular el tamaño crítico de partícula  $x$  a partir del cual la contribución de la presión en la densificación del material llega a ser dominante.

### 1.3.1.5.3 Efecto de la velocidad de calentamiento

En lo que se refiere al efecto de las altas velocidades de calentamiento numerosas publicaciones demuestran experimentalmente su importante contribución en la mejora de la consolidación de polvos conductores y no conductores durante el sinterizado por SPS. Esencialmente se puede considerar su efecto como la creación de una fuerza impulsora adicional debido al desarrollo de altos gradientes de temperatura. Johnson (1990) demostró cualitativamente que las altas velocidades de calentamiento minimizan los efectos del mecanismo de difusión superficial que no contribuyen a la densificación por lo que se alcanzan altas temperaturas con un grado alto de sinterizado. Olevsky et al. (2000) demostraron que el calentamiento rápido puede acelerar la densificación durante el sinterizado debido a la activación instantánea de mecanismos difusionales de consolidación (difusión en borde de grano) y debido a la reducción de la permanencia a baja temperatura del sinterizado en que domina la difusión superficial. El impacto implícito de la tasa de calentamiento en la cinética de densificación durante el

sinterizado ha sido demostrado por Roura et al. (2002) que argumentó que el concepto de mayor tasa de contracción resulta válida para cualquier mecanismo, considerando que la difusión de vacancias resulta independiente de cualquier otro parámetro interno además de la temperatura. Zhou et al. (2003) estudiaron la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la sinterización de la alúmina por SPS (aumentando la velocidad desde 50 a 300 °C/min) y concluyeron que durante la etapa inicial del sinterizado justo al inicio de la densificación el empleo de rampas de calentamiento rápidas favorece la formación de cuellos entre las partículas y por lo tanto la contracción comienza a temperaturas menores. Sin embargo en la etapa final del sinterizado conviene utilizar velocidades lentas para conseguir cerrar la porosidad existente y obtener una mayor densidad del material. A la vez se observaron influencia de la tasa de calentamiento sobre el tamaño de grano: calentamientos rápidos derivaron en un menor tamaño de grano. Un comportamiento similar del tamaño de grano se reportó recientemente en  $Al_2O_3$  y c- $ZrO_2$ .

## **1.4 Resistencia mecánica de materiales cerámicos**

### **1.4.1 Comportamiento elástico**

El estudio de las propiedades mecánicas en función del procesamiento y microestructura resulta fundamental a fin de optimizar la aptitud del material en función del desempeño que exija la aplicación deseada. En tal aspecto, el conocimiento del módulo de elasticidad reviste gran utilidad en la evaluación de distintas propiedades como por ejemplo la tensión de ruptura y la variación de la temperatura crítica de propagación de grietas frente al fenómeno de choque térmico, representando de este modo una medida de la integridad estructural del material. Como es de conocimiento el origen físico de la deformación elástica en un material reside en la modificación del estado de equilibrio de los enlaces atómicos, o sea, la modificación de la distancia interatómica así como de los ángulos de enlace. Por lo tanto los módulos elásticos están ligados directamente a las fuerzas de cohesión atómicas (Torrecillas y Moya, 1988). En general, el comportamiento de los cerámicos refractarios a temperatura ambiente es prácticamente elástico hasta su rotura, presentando una gran rigidez con un módulo de elasticidad alto en comparación a otro tipo de materiales como metales y polímeros. A la vez los materiales con altos módulos elásticos se caracterizan por un bajo coeficiente de dilatación y una alta temperatura de fusión. Las propiedades elásticas dependen principalmente de la composición del material, de su microestructura y de su porosidad. La presencia de defectos microestructurales como poros y grietas origina una reducción del módulo de elasticidad. En consecuencia el diseño de un material resistente se basa en un ajuste criterioso de variables de procesamiento como la composición y la temperatura de sinterizado de modo de minimizar los defectos mencionados, es decir, a efectos de lograr una reducción de la porosidad. En la literatura se han propuesto numerosas correlaciones entre el módulo de elasticidad y la porosidad.

En general se ha verificado una relación no lineal entre ambos parámetros. Específicamente se representa el módulo elástico relativo ( $E/E_0$ ) (donde  $E_0$  representa el módulo elástico del material con porosidad nula) en función de la porosidad.

Sin embargo la relación entre ambos parámetros reviste suma complejidad debido a que deben tenerse en consideración características microestructurales del material como el tamaño, la geometría y orientación de los poros, la relación entre porosidad abierta y cerrada y por otra parte el tamaño y tipo de interconexión entre las distintas fases presentes en el material, que claramente resultan difíciles de analizar con exactitud.

En la tabla 1.7 se presenta el módulo de elasticidad de distintos cerámicos refractarios (Mari, 1998).

**Tabla 1.7** Módulo de elasticidad (E) de distintos cerámicos refractarios

Material cerámico refractario	Módulo de elasticidad (GPa)
Magnesita	87
Magnesita-Cromo	66
60% Magnesita-Cromo	85
Cromo-Magnesita	37
MgO-C	28
$Al_2O_3$ -C	26
$Al_2O_3$ -MgO-C	27
Hormigones de Mullita	51
Hormigón de 96% de $Al_2O_3$	60
Hormigones a base de Zircón	58
Hormigones de bajo cemento	98
Grafito (20% de porosidad)	9
Vidrio Borosilicato termo-resistente	68
Vidrio	70
BN (5% porosidad)	83
$ZrO_2$ estabilizada	150
MgO sinterizado	180
TiC sinterizado (5% porosidad)	310
SiC (20% porosidad)	350
Porcelana de alta alúmina (90%)	360
$Al_2O_3$ (99%)	360

Muchos modelos se basan en la definición de una porosidad crítica, que representa la máxima porosidad posible de lograr en el material considerado (según la técnica de sinterizado que se aplique) a partir de la cual la estructura se desintegra ( $E=0$ ), es decir, traspasa lo que se conoce como umbral de percolación.

Sin embargo debido a la complejidad mencionada en relación a la cuantificación de la distribución del tamaño de poros y su conectividad resulta difícil estimar con precisión dicho parámetro.

A la vez también se debe tener en cuenta que la microestructura puede presentar variaciones al cambiar la porosidad, lo que limita el alcance de los distintos modelos a un rango acotado de porosidades.

Pabst et al. (2004) evaluaron la dependencia entre las propiedades elásticas y la porosidad en cerámicos de zirconia con porosidades comprendidas entre 10 y 42% en volumen obtenidos a partir de polvos submicrométricos por la técnica de consolidación directa con almidón, a partir de distintas correlaciones de orden exponencial y de potencias propuestas en la literatura (tabla 1.8).

Para los modelos descritos en la tabla 1.8  $\phi$  y  $\phi_c$  representan la porosidad total y crítica del material respectivamente expresada como fracción en volumen, los parámetros  $B$  y  $N$  dependen del tipo de microestructura.

El modelo propuesto en 1987 por Phani y Nigoyi (ecuación 1.18) fue evaluado por Roberts y Garboczi (2000) quienes lo adecuaron a tres tipos de microestructuras diferentes características de cerámicos porosos utilizando un método de cálculo computacional: método de elementos finitos (FEM).

Los modelos se corresponden con estructuras definidas en cada caso por:

- (a) esferas sólidas superpuestas donde  $n = 2.23$  y  $\phi_c = 0.652$ ,
- (b) poros esféricos superpuestos donde  $n = 1.65$  y  $\phi_c = 0.818$ , y
- (c) poros elipsoidales superpuestos donde  $n = 2.25$  y  $\phi_c = 0.798$ .

Al considerar cada tipo de microestructura fijando la misma porosidad se tiene un valor distinto del módulo elástico relativo, es decir cada microestructura presenta un comportamiento distinto frente a la variación de la porosidad.

De este modo considerando un rango de porosidades entre 10 y 50 % la aplicación del modelo de Phani-Nigoyi determina una reducción del módulo elástico relativo ( $E/E_0$ ) de 0.7 a 0.04 para la microestructura consistente en esferas sólidas superpuestas, mientras que al considerar el mismo rango de porosidades para una microestructura caracterizada por poros esféricos superpuestos,  $E/E_0$  varía entre 0.8 y 0.21 siendo de menor magnitud el efecto de la porosidad en el desmejoramiento de las propiedades elásticas para este tipo de microestructura.

**Tabla 1.8.** Modelos para el cálculo de la elasticidad relativa en función de la porosidad y de la porosidad crítica.

Modelos	Aplicación	Referencias
$\frac{E}{E_0} = e^{-2\phi}$ (1.10)	Relación exponencial simple para poros esféricos.	(Pabst y Gregorová, 2004)
$\frac{E}{E_0} = e^{-B\phi}$ (1.11)	Relación de Spriggs para poros con formas arbitrarias.	(Spriggs, 1961)
$\frac{E}{E_0} = e^{-\frac{2\phi}{1-\phi}}$ (1.12)	Relación exponencial para poros esféricos, que cumple con $E=0$ para $\phi=0$ .	(Pabst y Gregorová, 2004)
$\frac{E}{E_0} = e^{-\frac{B\phi}{1-\phi}}$ (1.13)	Relación exponencial para poros de formas arbitrarias, que cumple con $E=0$ para $\phi=0$ .	
$\frac{E}{E_0} = e^{-\frac{2\phi}{1-\left(\frac{\phi}{\phi_c}\right)}}$ (1.14)	Relación exponencial para poros esféricos definiendo una porosidad crítica para la cual $E=0$ .	
$\frac{E}{E_0} = e^{-\frac{B\phi}{1-\left(\frac{\phi}{\phi_c}\right)}}$ (1.15)	Relación exponencial para poros de formas arbitrarias definiendo una porosidad crítica para la cual $E=0$ .	
$\frac{E}{E_0} = (1-\phi)^2$ (1.16)	Relación potencial tipo Coble-Kingery para poros esféricos.	
$\frac{E}{E_0} = (1-\phi)^N$ (1.17)	Relación potencial para poros de formas arbitrarias.	(Pabst y Gregorová, 2004)
$\frac{E}{E_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^N$ (1.18)	Relación potencial de Phani-Nigoyi para poros de formas arbitrarias definiendo una porosidad crítica para la cual $E=0$ .	(Phani y Nigoshi, 1987)
$\frac{E}{E_0} = \frac{(1-\phi)}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)}$ (1.19)	Relación de Hasselman reescrita considerando la porosidad crítica.	(Hasselman, 1962)

Por otra parte, en los materiales cerámicos multifásicos o compositos, que son el objeto de la presente tesis, el módulo de elasticidad global se considera como la suma del aporte de cada una de las fases, tal como se describe ecuación 1.20:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i v_i \quad (1.20)$$

donde  $E_i$  representa el módulo de elasticidad de la fase densa  $i$  y  $v_i$  es la fracción en volumen de la misma fase.

### 1.4.2 Dureza

En general se entiende por dureza la propiedad de la capa superficial de un material de resistir la deformación elástica, plástica y rotura, en presencia de esfuerzos de contactos locales inferidos por otro cuerpo más duro, el cual no sufre deformaciones residuales (indentador o penetrador), de determinada forma o dimensiones.

A la vez la dureza puede definirse como:

- Resistencia a la indentación permanente bajo cargas de impacto o dinámicas.
- Resistencia a la abrasión.
- Resistencia al rayado.
- Absorción de energía bajo cargas de impacto o dinámicas.

Fundamentalmente la dureza está relacionada con las propiedades elásticas del material y representa a la vez una medida de la tenacidad del mismo (resistencia a la propagación de grietas). Por lo tanto lógicamente depende del tipo de microestructura: composición, tamaño de grano, presencia de agrietamiento y porosidad. En general la dureza presenta una caída exponencial al incrementarse la porosidad del material.

Esencialmente los cerámicos deben presentar elevada resistencia al desgaste de modo de evitar la probable aparición y propagación de grietas producto de la acción de cargas constantes e intensas durante el servicio del material. De hecho los esfuerzos a los que son sometidos la mayoría de los materiales actúan a nivel superficial promoviendo alteraciones de la estructura cristalina, por lo cual es importante que el material presente una elevada dureza de modo de minimizar los mencionados defectos y alargar su vida útil.

En tal sentido la medición de la dureza puede resultar útil para evaluar la efectividad de un tratamiento térmico, la resistencia al desgaste, la resistencia a la tracción y la maquinabilidad de un material. De hecho el ensayo de dureza es utilizado comúnmente en la selección y control de calidad del material, existiendo especificaciones de mínima dureza de acuerdo a la aplicación del material.



La mayoría de los cerámicos aptos para aplicaciones estructurales presentan una dureza en un rango comprendido entre 10 y 20 GPa (Gettings et al., 1994).

Existen distintos métodos para la evaluación de la dureza que en general consisten en producir una deformación local en el material a través de un indentador. De este modo la dureza obtenida es dependiente del método y las condiciones en las que se ensaya, por lo que para que un valor de dureza sea útil y permita su comparación debe estar acompañado de la indicación del método utilizado y las condiciones del ensayo.

Los métodos de medida de dureza se pueden clasificar como estáticos o dinámicos de acuerdo al modo de aplicación de la carga.

En los ensayos estáticos la carga es aplicada en forma estática o cuasi-estática, a través de un indentador que se presiona contra la superficie de ensayo con una carga que actúa en forma relativamente lenta.

En general la medida de la dureza en este tipo de ensayo resulta del cociente entre la carga aplicada y el área de la huella que deja el indentador sobre la superficie. Entre estos métodos se encuentran los métodos de Brinell, de Vickers y de Knoop. En tanto en el ensayo de Rockwell que también se incluye en este tipo de métodos, lo que se mide es la profundidad de la indentación.

En los ensayos dinámicos a diferencia de los ensayos estáticos la carga se aplica en forma de impacto: el indentador es lanzado sobre la superficie a ensayar con cierta energía y el valor de dureza se obtiene a partir de la energía de rebote del indentador tras impactar con la muestra.

En general los resultados que arrojan estos ensayos dependen de la elasticidad del material y por lo tanto los resultados son comparables en materiales con las mismas propiedades elásticas.

En la presente tesis la dureza se evaluó mediante el método de indentación de Vickers, método no destructivo, que es de extensiva aplicación a nivel industrial ya que permite medir dureza en prácticamente todos los materiales metálicos y cerámicos independientemente de su espesor.

Debe tenerse en cuenta que en general los cerámicos al ser frágiles se ensayan por microdureza.

Entre las principales ventajas de este método en comparación con los demás se destacan las siguientes:

- La dureza medida resulta independiente de la carga aplicada.
- Con un único tipo de indentador es posible medir una amplia gama de materiales cerámicos.
- La impronta (huella dejada en el material tras la indentación) resulta bien perfilada y por lo tanto fácil de medir.
- Es posible medir la dureza en espesores delgados a partir de 0.05 mm de espesor (por ejemplo en recubrimientos).

En la tabla 1.9 se presenta la dureza de Vickers de distintos materiales cerámicos.

**Tabla 1.9** Dureza Vickers de materiales estructurales

Material	Dureza Vickers (GPa)	Referencias
Zircón	7	(Richerson, 1992)
Zirconia- Calcio (PSZ)	8-10	(Nath et al., 2008)
Titanato de circonio-Fluorita	10,6	(López et al., 2009)
Zirconia- Ytria (YSZ)	10-15	(Tuliani et al., 2009) (Roa et al., 2011) (Latka et al., 2013)
Zirconia cúbica	12	(Dahl et al., 2007)

### 1.5 Propiedades fluidodinámicas (permeabilidad)

En la actualidad los procesos tecnológicos que involucran la filtración de metales, la filtración y tratamiento de gases de combustión, la catálisis heterogénea y otros procesos afines, exigen materiales de porosidad controlada capaces de operar de manera eficiente a altas temperaturas, condiciones en que los polímeros, los metales y la mayoría de los materiales tradicionales no son técnicamente aptos. Frente a los mencionados materiales, los cerámicos presentan como ventaja principal su alta resistencia a la corrosión y su integridad estructural en las condiciones citadas (Dickenson, 1997).

En numerosas publicaciones se analiza la aptitud filtrante de cerámicos porosos a altas temperaturas en función de distintas variables de procesamiento, evaluando la permeabilidad, principal parámetro en la caracterización de dicha propiedad, que se relaciona intrínsecamente con la microestructura del material (Innocentini et al., 1999; Latella et al., 2006; Villas Boas et al., 2007).

La permeabilidad se considera como una medida macroscópica de la facilidad del fluido de atravesar los espacios vacíos de un medio poroso. De este modo dicho parámetro no es propiedad única del fluido ni de la estructura porosa sino que refleja la interacción efectiva entre ambos (Colombo y Scheffler, 2005; Innocentini et al., 1999).

Una medida de la permeabilidad resulta primordial en la evaluación de la calidad de cerámicos refractarios utilizados en plantas de fundición de metales, donde estos materiales se aplican comúnmente como revestimientos operando en contacto directo con el metal fundido.

La durabilidad de estos materiales está directamente asociada con su resistencia al desgaste por la acción de agentes corrosivos (gases y/o líquidos), por lo que se requiere una baja permeabilidad de manera de evitar el deterioro estructural debido al efecto citado. Por otra parte en aplicaciones filtrantes una baja permeabilidad implica una baja velocidad de filtración que resulta inviable en el aspecto económico. Por lo expuesto el concepto de permeabilidad ideal depende fundamentalmente del tipo de aplicación del material.

Este parámetro también resulta importante en distintas etapas del procesamiento de hormigones refractarios, especialmente en las etapas de secado y de

sinterizado. Durante el secado resulta crucial que la eliminación de líquidos y vapores de la estructura ocurra de modo rápido y controlado, pues la retención de agua durante la etapa de cocción puede ocasionar una explosión de la estructura debido a altas presiones de vapor. En tanto una estructura extremadamente permeable, por otro lado, facilita la eliminación de líquidos a costa de una menor resistencia mecánica comprometiendo su utilidad (Innocentini y Pandolfelli, 1999). Es decir, mientras un incremento en la permeabilidad minimiza el problema originado durante el sinterizado y secado, puede afectar la performance del producto. El mismo poro utilizado para eliminar agua puede ser eventualmente responsable de la penetración de agentes corrosivos en la estructura.

Las propiedades de un material filtrante dependen críticamente de la microestructura del material (composición, granulometría, factor de empaquetamiento, distribución y tamaño de poros) así como también de sus propiedades mecánicas y térmicas (Muller et al., 2009). En tal sentido una relación adecuada entre la permeabilidad y la resistencia mecánica puede lograrse a través de una combinación ideal de tamaño de poro y porosidad (Salvini et al, 2002). En general la resistencia a la compresión en cerámicos porosos aumenta con el aumento de la densidad relativa (Gibson y Ashby, 1997).

En aplicaciones filtrantes, como resulta intuitivo, los poros de gran tamaño favorecen la permeabilidad pero a la vez disminuyen la eficiencia de retención de partículas así como la resistencia mecánica. Por otro lado, los poros pequeños aumentan la eficiencia de retención y mejoran la resistencia mecánica pero promueven un aumento de la caída de presión a través del filtro (Innocentini et al., 1998; Salvini et al., 2000). Por lo tanto en el diseño deben considerarse ambos aspectos buscando un equilibrio óptimo entre una adecuada permeabilidad y resistencia mecánica del filtro (Innocentini et al., 2009).

En la literatura se han propuesto numerosas correlaciones a fin de caracterizar el flujo a través de diversos medios porosos y así determinar constantes que representan la permeabilidad en función de parámetros microestructurales (como porosidad, morfología y tamaño de poros, tortuosidad) y de régimen de flujo (laminar o turbulento).

En la presente tesis se evaluó la permeabilidad de compositos porosos del sistema en estudio a partir de dos ecuaciones citadas frecuentemente en la literatura: la ecuación de Forchheimer (para flujo turbulento) y la ecuación de Darcy (para flujo laminar) que cuantifican la caída de presión del fluido a través del medio poroso en función de las principales características microestructurales: porosidad y tamaño de poro (Innocentini et al., 1999).

Ambas ecuaciones se describen detalladamente en el capítulo 5. A la vez se evaluó la resistencia a la compresión de los mismos compositos, de modo de determinar con mayor precisión su aptitud como material filtrante.

## 1.6 Referencias

- Altay A., Carter C.B., Rulis P., Ching W.Y., Arslan I., Gulgun M.A., Characterizing  $CA_2$  and  $CA_6$  using ELNES, *J. Sol. St. Chem.* 183 (2010) pp. 1776-1784.
- Awaad M., Othman A.G.M., Characterization and evaluation of some low-cement zircon-magnesia refractory concretes, *Ind. Ceram.* 26 (2006) pp. 203–208.
- Barbanyagre V.D., Mishin D.A., Synthesis and Some Properties of a New Compound in the CaO-  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  System, *Refract. Ind. Ceram.* 41 (2000) pp. 356-359.
- Berezhnoi S., Kordyuk R.A., Melting Diagram of the system CaO- $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ , *Dokl. Akad. Nauk. USSR* 10 (1963) pp. 1334.
- Bolger R., Non-refractory bauxite-variety but not much spice, *Ind. Min.* 354 (1997) pp. 21-29.
- Borrell A., Salvador M.D., García-Rocha V., Fernández A., Chicardi E., Gotor F.J., Spark plasma sintering of  $Ti_yNb_{1-y}C_xN_{1-x}$  monolithic ceramics obtained by mechanically induced self-sustaining reaction, *Mat. Sci. Eng.* 543 (2012) pp. 173-179.
- Braulio M.A.L., Morbioli G.G., Milanez D.H., Pandolfelli V.C., Calcium aluminate cement source evaluation for  $Al_2O_3$ -MgO refractory castables, *Ceram. Int.* 37 (2011) pp. 215-221.
- Briebach. V., A Review of Refractory Hydraulic Cements, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 71 (1972) pp. 153-158.
- Callister W. D., Rethwisch D. G., *Materials science and engineering: an introduction*, John Wiley & Sons, New York, 8<sup>th</sup> edition (2009) pp. 373.
- Carretero J., Sainz M.A., Serena S., Caballero A., Obtención de circonas estabilizadas (Ca, Mg-PSZ) nanocristalinas a partir de mezclas de dolomita y circona monoclinica mediante molienda de alta energía, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 42 (2003) pp. 303–310.
- Casolco S. R., Xu J., Garay J. E., Transparent/Translucent Polycrystalline Nanostructured Yttria Stabilized Zirconia with varying colors, *Scr. Mat.* 58 (2008) pp. 516–519.
- Coble R.L., Kingery W.D., Effect of porosity on physical properties of sintered alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 39 (1956) pp. 377-385.
- Colombo P., Scheffler M., *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. John Wiley & Sons, New York (2005) p. 313.
- Conrad H., Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with and ceramics with an electric field or current. *Mat.Sci.Eng.* 322 (2002) pp. 100-107.
- Contreras-García M.E., Espitia-Cabrera I., Serrato-Rodríguez J., Reyes- Gasga J., Synthesis and processing of Ca-PSZ pellets by a spray-drying method, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) pp. 1171–1186.
- Dahl P., Kaus I., Zhao Z., Johnsson M., Nygren M., Wiik K., Grande T, Einarsrud M. A., Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques, *Ceram. Int.* 33 (2007) pp. 1603-1610.

- Demuyncka M., Erauwa J. P., Van der Biest O., Delannayc F., Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) pp. 1957–1964.
- Dickenson C., *Filters and Filtration Handbook*, 3<sup>rd</sup> edition; Elsevier Science Publishers, Oxford (1997) pp. 133-136.
- Durrani S.K., Akhtar J., Ahmad M., Hussain M.A., Synthesis and characterization of low density calcia stabilized zirconia ceramic for high temperature furnace application, *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006) pp. 324–328.
- Duwez P., Odell F., Brown F.H., Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia, *J.Am.Ceram.Soc.* 35 (1952) pp. 107-113.
- Espinosa. J., White J., Compatibility relationships in the system  $ZrO_2$ -  $Al_2O_3$ -CaO, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 12 (1973) pp. 237.
- Frage N., Kalabukhov S. , Sverdlov N. , Ezersky V, Dariel M.P., Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing, *J.Eur.Ceram.Soc.* 30 (2010) pp.3331-3337.
- Frage N., Cohen S., Meir S., Kalabukhov S., Dariel M.P., Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel, *J.Mat.Sci.* 42 (2007) pp. 3273-3275.
- Gettings R.J., Quinn G.D., Ruff A.W., Ives L.K., New hardness standard reference materials (SRM's) *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 15 (1994) pp. 717-826.
- German R. M., *Solid-state sintering fundamentals in Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons (1996) pp. 68-137.
- Gibson, L.J., Ashby M.F., *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (1997) pp. 52-54.
- Gonenli J.E., Tas A. C., Chemical synthesis of pure and Gd-doped  $CaZrO_3$  powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) pp. 2563-2567.
- Ghosh S., Teweldebrhan D., Morales J. R., Garay J. E., Balandin A. A., Thermal properties of the optically transparent pore-free nanostructured yttria-stabilized zirconia, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 113507
- Grasso, S., Sakka, Y., Maizza, G., Pressure effects on temperature distribution during spark plasma sintering with graphite sample, *Mat. Trans.* 50 (2009) pp. 2111-2114.
- Graziani T, Bellosi A, Densification and characteristics of TiN ceramics. *J. Mat. Sci. Lett* 14 (1995) pp. 1078-1081.
- Gu Y.W., Loh N.H., Khora K.A., Tora S.B., Cheang P., Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders, *Biomaterials*, 23 (2002) pp. 37–43.
- Haberko K., Pyda W., Preparation of Ca-stabilized  $ZrO_2$  micropowders by a hydrothermal method, *Science and Technology of Zirconia II. Advances in Ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.* 12 (1984) pp. 774–783.

- Hasselman D.P.H., On the Porosity Dependence of the Elastic Moduli of polycrystalline materials, *J.Am.Ceram.Soc.* 45 (1962) pp. 452-453.
- Hannink R.H.J., Transformation toughening in zirconia-containing ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) pp. 461-487.
- Innocentini M. D. M., Sepulveda P., Salvini V. R., Coury J. R., Pandolfelli V. C., Permeability and structure of cellular ceramics: a comparison between two preparation techniques, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 12 (1998) pp. 33-49.
- Innocentini M. D. M., Salvini V. R., Coury J. R., Pandolfelli V. C., The permeability of ceramic foams, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 78, 9 (1999) pp. 78.
- Innocentini M.D.M., Pardo A.R.F., Salvini V.R., Pandolfelli V.C., How Accurate is Darcy's Law for Refractories, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 78 (1999) pp. 64-68.
- Innocentini, M. D. M., Pandolfelli, V. C., Issues concerning the evaluation of permeability in refractory concretes with Darcy and Forchheimer equations, *Cerámica.* 45 (1999) pp. 61-67.
- Innocentini M. D. M., Romano R. C. O., Schreurs H., Rodrigues V. P., Coury J. R., Pileggi R. G., Permeability optimization of hot aerosol filters prepared from foaming of ceramic suspensions, *Cerámica.* 55 (2009) pp. 67-77.
- Jonas S., Nadachowski F., Szwagierczak D., Low thermal expansion refractory composites based on  $CaAl_4O_7$ , *Ceram. Int.* 25 (1999) pp. 77-84.
- Jonas S., Nadachowski F., Szwagierczak D., Wójcik G., Thermal expansion of  $CaAl_4O_7$ -based refractory compositions containing MgO and CaO additions, *J.Eur.Ceram. Soc.* 26 (2006) pp. 2273-2278.
- Johnson D. L., Comment on Temperature-Gradient-Driven Diffusion in Rapid-Rate Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) pp. 2576-2578.
- Kang S.J.L., *Sintering*, 1<sup>st</sup> edition, Oxford, (2005) pp. 84.
- Kelly J.R., Denry I., Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview, *Dent. Mat.* 24 (2008) pp. 289-298.
- Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlman D. R., *Introduction to ceramics*, 2th Edition, John Wiley & Sons (1976) pp. 470-490.
- Kobayashi K., Yanaguchi S., Iguchi Y., Electrical transport properties of calcium zirconate at high temperature, *Solid State Ionics*, 108 (1998) pp. 355-362.
- Kopanda J. E., Maczura G., *Production Processes, Properties, and Applications for Calcium Aluminate Cements*, *Alumina Chemicals Science and Technology Handbook*, *J. Am. Ceram. Soc.* 1990 pp. 171-183.
- Kuczynski G.C., Self-diffusion in sintering metals powders, *Trans. Am. Inst. Min.* 185 (1949) pp. 169-182
- Lacerda M., Irvine J.T.S., Glasser F.P., West A.R., High oxide ion conductivity in  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ , *Nature* 332 (1988) pp. 525-526.

- Latella B. A., Henkel L., Mehrrens E. G., Permeability and high temperature strength of porous mullite-alumina ceramics for hot gas filtration gas filtration, *J.Mater.Sci.* 41 (2006) pp.423-430.
- Latka L., Chicot D., Cattini A., Pawłowski L., Ambroziak A., Modeling of elastic modulus and hardness determination by indentation of porous yttria stabilized zirconia coatings, *Surf. Coat. Tech.* 220 (2013) pp. 131-139.
- Lee W.E., Vieira W., Zhang S., Arari K.G., Sarpoolaky H., Parr C., Castable refractory concretes, *Inter. Mater. Rev.* 46 (2001) pp. 145-167.
- Lin C., Zhang X., Hou Y., Wang Y., Wang G., Synthesis of calcium oxide stabilized cubic zirconia powders by electrochemical method, *Adv. Mater.Res.* 233 (2011) pp. 2403–2408.
- López-López E., Botero C.A., Jiménez-Piqué E., Llanes L., Moreno R., Baudín C., Determinación de propiedades de interés estructural de materiales de titanato de circonio, *Anales de mecánica de la fractura*, 26 (2009) pp. 57-62.
- Mari E., Los materiales cerámicos: Un enfoque unificador sobre las cerámicas tradicionales y avanzadas, los vidrios, los cementos, los refractarios y otros materiales inorgánicos no metálicos, *Librería Editorial Alsina* (1998) pp. 241.
- Maizza G., Grasso S., Sakka Y., Noda T., Ohashi O., Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters of pure ultrafine WC powder, *Sci. Tech. Adv. Mat.* 8 (2007) pp. 644–654.
- Martz E.O, Goel V.K, Pope M.H, Park J.B, Materials and design of spinal implants-a review,*J. Biomed. Mat. Res.* 38 (1997) pp. 267–88.
- Michel D., Faudot F., Gaffet E., Mazerolles L., Stabilized zirconias prepared by mechanical alloying, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) pp. 2884-2888.
- Morita K., Kim B.N., Yoshida H., Hiraga K., Spark-Plasma-Sintering Condition Optimization for Producing Transparent  $MgAl_2O_4$  Spinel Polycrystal, *J.Am.Ceram.Soc.* 92 (2009) pp. 1208-1216.
- Muccillo R., Buissa Netto R.C., Muccillo E.N.S., Synthesis and characterization of calcia fully stabilized zirconia solid electrolytes, *Mater. Lett.* 49 (2001) pp. 197–201.
- Muller D., Acchar W., Silva G. M. C., Moreira E. A., Coury J. R., Innocentini M. D. M., Hotza D., Rambo C. R., Processing and characterization of fibrous ceramic filters, *Cerámica* 55 (2009) pp. 318-325.
- Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M., The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J. Mat. Sci.* 41 (2006) pp. 763-777.
- Munir Z.A., Quach D.V., Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) pp. 1-19.
- Murakami T., Fukuyama H., Kishida T., Susa M., Nagata K., Phase diagram for the system  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ -CaO, *Metall. Mater. Trans.* 31 (2000) pp. 25–33.

- Muromura T., Hinatsu Y., Phase relation of ternary system  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$ , Mater. Res. Bull. 21 (1986) pp. 61-67.
- Mustafá E., Ca-PSZ prepared via polymeric sol-gel route, Ceram. Int. 26 (2000) pp. 215-220.
- Narváez-Semanate J.L., Cabrera J.J., Vargas-Zapata R.A., Obtención de nanopartículas de  $ZrO_2$  dopada con  $Y_2O_3$  utilizando rutas químicas, Rev. Latin. Am. Met. Mat. 27 (2007) pp. 124-134.
- Nath S., Sinha N., Basu B., Microstructure, mechanical and tribological properties of microwave sintered calcia-doped zirconia for biomedical applications, Ceram. Int. 34 (2008) pp. 1509-1520.
- Olevsky E., Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS, J.Am. Ceram. Soc. 92 (2009) pp. 122-132.
- Olevsky E., Froyen L., Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials, Scripta Mater. 55 (2006) pp. 1175-1178.
- Olevsky E., Bogachev I., Maximenko A., Spark-plasma sintering efficiency control by inter-particle contact area growth: A viewpoint, Scripta Mater. 69 (2013) pp. 112-116.
- Omori M., Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), Mat. Sci. Eng. 287 (2000) pp. 183-188.
- Orru R., Licheri R., Locci A. M., Cincotti A., Cao G., Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, Mat. Sci. Eng. 63 (2009) pp. 127-287.
- Pabst W., Gregorová E., Tichá G., Tynora E., Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics -Part 4-Tensile Modulus of porous Alumina and Zirconia Ceramics, Ceram- Silik. Res. 48 (2004) pp. 165-174.
- Phani K.K., Niyogi S.K., Young's Modulus of Porous Brittle Solids, J.Amer.Ceram.Soc. 70 (1987) pp. 362-366.
- Parker K.M., Sharp J.H., Refractory calcium aluminate cements, Trans. J.Br. Ceram. Soc. 81 (1982) pp. 35-42.
- Puig J., Cemento de Aluminato de calcio: origen, producción y aplicaciones. Cemento y Hormigón 73 (2002) pp. 4-18.
- Quach D.V., Avila-Paredes H., Kim S., Martin M., Munir Z.A., Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering, Acta Mater. 58 (2010) pp. 5022-5030.
- Quiñones J., Lee Y.N., Zirconia en polvo de alta área superficial: influencia de los parámetros de síntesis, Rev. Latin. Am. Met. Mat. 21 (2001) pp. 12-17.
- Rendtorff N. M., Suárez G., Aglietti E.F., Grasso S., Sakka Y., Spark plasma sintering descripción de la técnica y aplicaciones, Ceram. Crist. 145 (2012) pp. 15-17.
- Richerson D.W., Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, New York (1992) pp.179.



- Rivas Mercury J.M, A., De Aza H., Turrillas X., Pena P., Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio (Parte I), Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 42 (2003) pp. 269-276.
- Roa J.J., Laguna-Bercero M.A., Larrea A., Orera V.M., Segarra M., Mechanical Properties of highly textured porous Ni-YSZ and Co-YSZ cermets produced from directionally solidified eutectics, Ceram. Int. 37 (2011) pp. 3123-3131.
- Roberts A. P., Garboczi E. J., Elastic properties of model porous ceramics, J.Am.Ceram.Soc. 83 (2000) pp. 3041-3048.
- Roura P., Costa J., Farjas J., Is sintering enhanced under non-isothermal conditions? Mat. Sci. Eng. 337 (2002) pp. 248-253.
- Salvini V. R., Innocentini M. D. M., Pandolfelli V. C., Relationship between permeability and mechanical strength of  $Al_2O_3$ -SiC ceramic filters, Cerámica 46 (2000) pp. 97.
- Salvini V. R., Innocentini M. D. M., Pandolfelli V. C., Influence of ceramic processing on the mechanical resistance and permeability of filters in the  $Al_2O_3$ -SiC system, Cerámica 48 (2002) pp. 121.
- Schottky G., A theory of thermal diffusion based on lattice Dynamics of a linear chain, Phys.Stat. Sol. 8 (1965) pp. 357-368.
- Scrivener K. L., Cabiron J.L., Letourneux R., High-performance concretes from calcium aluminate cements, Cem.Concr. Res 29 (1999) pp. 1215-1223.
- Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M., Spark Plasma Sintering of Alumina, J.Am.Ceram.Soc. 85 (2002) pp. 1921-27.
- Shewmon P., Thermal diffusion of vacancies in zinc, J.Chem. Phys. 29 (1958) pp.1032-1036.
- Shukla A.K., Sharma V., Arul Dhas N., Patil K.C., Oxide-ion conductivity of calcia and yttria-stabilized zirconias prepared by a rapid-combustion route, Mater. Sci. Eng. 40 (1996) pp. 153-157.
- Silva V., Soares L. F., Zacarias D. R., Synthesis and characterization of calcia partially stabilized zirconia-hydroxyapatite powders prepared by co-precipitation method, Ceram. Int. 27 (2001) pp. 615-620.
- Spriggs R.M., Expression of effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractories materials, J.Amer.Ceram.Soc. 44 (1961) pp. 628.
- Stubican V.S., Ray S.P., Phase Equilibria and Ordering in the System  $ZrO_2$ -CaO, J.Am.Ceram.Soc. 60 (1977) pp. 534-537.
- Suarez M., Fernandez A., Menendez J. L., Torrecillas R., Grain growth control and transparency in spark plasma sintered self-doped alumina materials, Scripta Mat. 61 (2009) pp. 931-934.
- Suarez M., Fernandez A., Menendez J. L., Torrecillas R., Transparent Yttrium Aluminium Garnet Obtained by Spark Plasma Sintering of Lyophilized Gels, J. Nan. 2009 (2009) Article ID 138490.

- Tiwari D., Basu B., Biswas K., Simulation of thermal and electrical field evolution during spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 35 (2009) pp. 699-708.
- Torrecillas R., Moya J. S., Mecánica de fractura en materiales cerámicos frágiles I. Principios fundamentales, *Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr.* 27 (1988) pp. 123-135.
- Tulliani J.M., Bartuli C., Bemporad E., Naglieri V., Sebastiani M., Preparation and mechanical characterization of dense and porous zirconia produced by gel-casting with gelatin as a gelling agent, *Ceram. Int.* 35 (2009) pp. 2481-2491.
- Villas Bôas M. O. C., Salomão R., Pandolfelli V. C., Porous ceramics for high temperature applications, *Cerâmica* 53 (2007) pp. 361-367.
- Wang K, Li C.H, Gao Y.H, Lu X.G, Ding W.Z, Thermodynamic Reassessment of  $ZrO_2$ -CaO System, *J. Am.Ceram.Soc.* 92 (2009) pp. 1098-1104.
- Wang H.Z., Gao L., Guo J.K., The effect of nanoscale SiC particles on the microstructure of  $Al_2O_3$ , *Ceram. Int.* 26 (2000) pp. 391-396.
- Zawrah M.F., Effect of zircon additions on low and ultra-low cement alumina and bauxite castables, *Ceram. Int.* 33 (2007) pp. 751-759.
- Zender H.H., Leistner H., Searle H.,  $ZrO_2$  materials for application in the ceramics industry, *Ceram. Int.* 39 (1990) pp. 33-38.
- Zhang H., Li Z., Kim B.N., Morita K., Yoshida H., Hiraga K., Sakka Y., Highly Infrared Transparent Nanometric Tetragonal Zirconia Prepared by High Pressure Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram.Soc.* 94 (2011) pp. 2739-2741.
- Zhou Y., Hirao K., Yamauchi Y., Kansaki S., Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina, *Scripta Mater.* 48 (2003) pp. 1631-1636.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 2.1 Materiales

Los compositos estudiados en la presente tesis se prepararon a partir de mezclas de  $ZrO_2$  pura y cemento de alta alúmina (HAC), ambas materias primas de origen comercial. La reacción entre dicho cemento y la m- $ZrO_2$  deriva en la formación de fases correspondientes al sistema  $Al_2O_3$ -CaO- $ZrO_2$ .

Se utilizaron distintos tamaño de partícula de m- $ZrO_2$ , tal como se describe a continuación, y se prepararon distintas composiciones de las mezclas, variando el contenido relativo de cemento (que contiene en su formulación CaO) de manera de obtener compositos con 5, 15, 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ .

A continuación se detalla cada una de las materias primas mencionadas.

##### 2.1.1 Cemento de alta alúmina (HAC)

Como se mencionó en la introducción de la tesis el cemento de alta alúmina (HAC) es un material de extendido uso industrial de acuerdo a sus óptimas propiedades como material refractario (Lee et al., 2001; Maczura et al., 1983; Parr et al., 2004; Scrivener et al., 1999; Zhou et al., 2004)

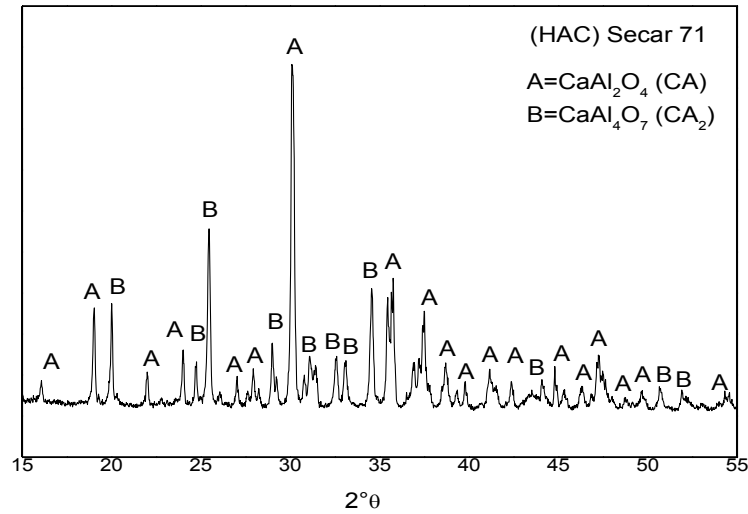
En la tabla 2.1 se muestra la composición química de este material, de origen comercial (Secar 71, Kerneos, Francia) obtenido por hoja de datos del fabricante:

**Tabla 2.1** Composición química del cemento aluminoso (% en peso)

Nombre comercial	(%) $Al_2O_3$	(%) CaO	(%) $Na_2O$	$SiO_2$ (%)	(%) $Fe_2O_3$	(%) $TiO_2$
Secar 71	68	30	<0,5	0,2-0,6	0,1-0,2	0 < 0,4

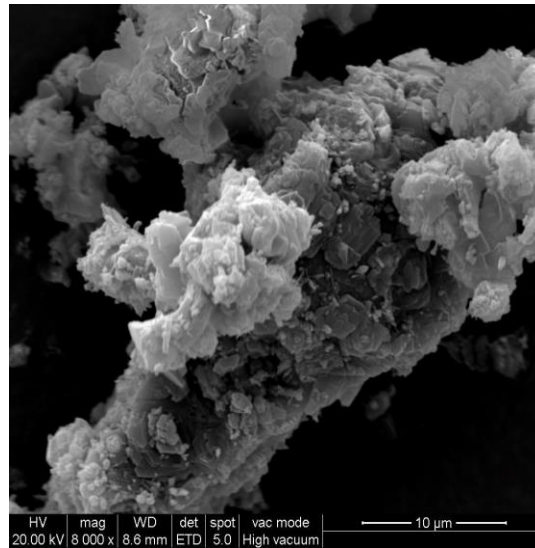
En cuanto a la composición mineralógica del Secar 71, la cual fue verificada por DRX (técnica descrita en el apartado 2.3.7), se encuentra como fase principal el monoaluminato de calcio  $CaAl_2O_4$  (CA) que contiene 35,4 % de CaO y 64,6 %  $Al_2O_3$ , en peso y que también es la fase activa mayoritaria de los cementos refractarios (figura 2.1). Como fase secundaria se tiene el dialuminato de calcio  $CaAl_4O_7$  ( $CA_2$ ) que contiene 21,7 % de CaO y 78,3 % de  $Al_2O_3$  en peso y finalmente escasa cantidad de  $Al_2O_3$ . Estudios previos sobre este cemento comercial reportaron un área específica de 1,2  $m^2/g$  además de un amplio rango de distribución de tamaño de partícula conteniendo partículas de tamaño

variable entre 1 y 63  $\mu m$  con  $d_{50}=13 \mu m$  (Braulio et al., 2011). Su cono pirométrico equivalente reportado es de aproximadamente 1563  $^{\circ}C$ .



**Figura 2.1** DRX del cemento de alta alúmina comercial Secar 71

En la figura 2.2 se muestra la imagen obtenida por MEB (técnica que describe en la sección 2.3.3) de polvos de este cemento, donde se puede observar una amplia distribución de tamaños de partículas, tal como se mencionó.



**Figura 2.2** Imagen obtenida por MEB del cemento de alta alúmina comercial Secar 71

A la vez cabe señalar que el relativamente bajo tamaño de partícula de este cemento permite el sinterizado o reacción con otros compuestos, en este caso la zirconia.

### 2.1.2 Óxido de zirconia ( $ZrO_2$ )

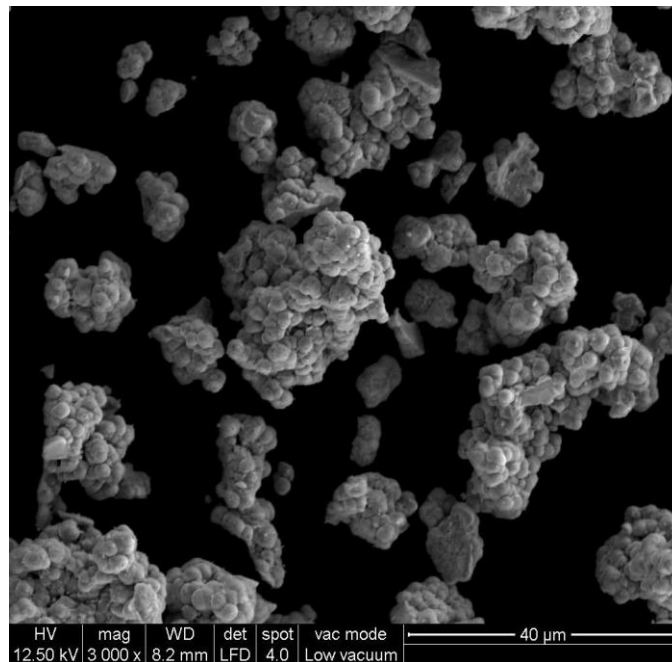
Como se mencionó en el capítulo 1 (sección 2.2.1) la zirconia es un material de gran resistencia mecánica y alta estabilidad química, encontrando diversas aplicaciones tecnológicas de acuerdo a sus óptimas propiedades a altas temperaturas (Heuer, 1981; Minh, 1993; Piconi y Maccauro, 1999; Wu et al, 2007; Zender, 1990).

Se emplearon dos polvos de zirconia pura ( $m-ZrO_2$ ) de grado comercial con diferente granulometría (zirconia Anedra y zirconia Saint Gobain).

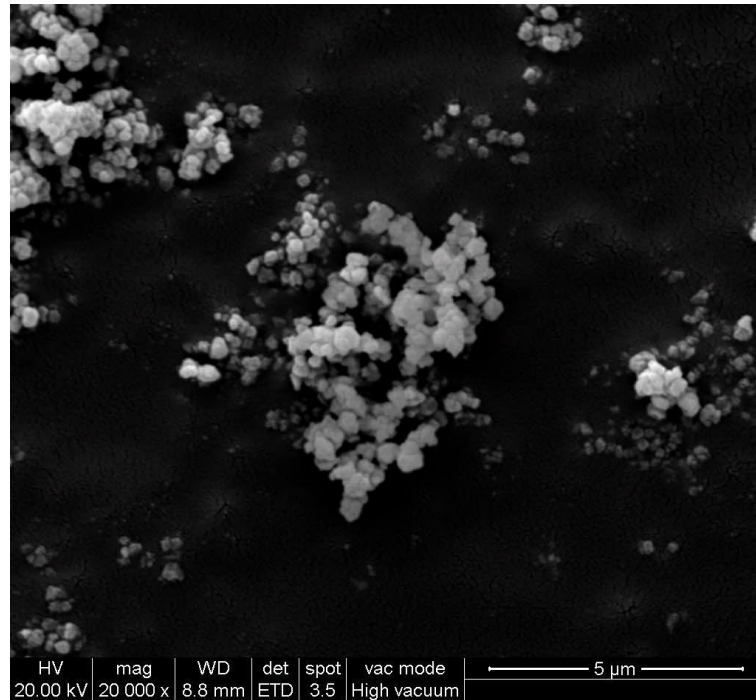
Las microestructuras obtenidas por MEB de los respectivos polvos comerciales se muestran en las figuras 2.3 y 2.4.

Como puede observarse en ambos casos, los polvos de  $ZrO_2$  consisten en agregados irregulares que están formados principalmente por cristales de forma aproximadamente esférica, aunque poseen distinta granulometría.

Como se observa en la figura 2.3 los polvos de  $ZrO_2$  Anedra comprenden tamaños de partícula en un rango aproximado entre 3 y 10  $\mu m$ , mientras que los polvos de  $ZrO_2$  Saint-Gobain poseen una granulometría mucho más fina, con tamaños de partículas entre aproximadamente 0.1 y 2  $\mu m$ , como se observa en la figura 2.4.



**Figura 2.3** Imagen obtenida por MEB de polvos comerciales de  $m-ZrO_2$  Anedra.



**Figura 2.4** Imagen obtenida por MEB de polvos comerciales de m- $ZrO_2$  Saint Gobain.

En la tabla 2.2 se muestra el análisis químico y la distribución de tamaño de partícula de la  $ZrO_2$  Saint Gobain según hoja de datos del fabricante.

Tabla 2.2 Análisis químico y propiedades de polvos comerciales de  $ZrO_2$  Saint-Gobain.

Análisis $ZrO_2$ Saint-Gobain	Resultado del test (% en peso)	Método analítico
$ZrO_2$ ( $HfO_2$ ) (%)	>99.5%	
Pérdida por ignición	0.3%	1000 °C, 2h
$Na_2O$ (ppm)	<10	ICP (Plasma acoplado inductivamente)
$Fe_2O_3$ (ppm)	10	
$SiO_2$ (ppm)	<15	
$TiO_2$ (ppm)	<10	
CaO (ppm)	55	
MgO (ppm)	<10	
$Al_2O_3$ (ppm)	<20	
Cl <sup>-</sup> (ppm)	<50	
D10	0.10	Difracción por Láser (Malvern 2000)
D50	0.44	
D90	1.46	
SSA ( $m^2/g$ )	5.6	Monosorción MS-21

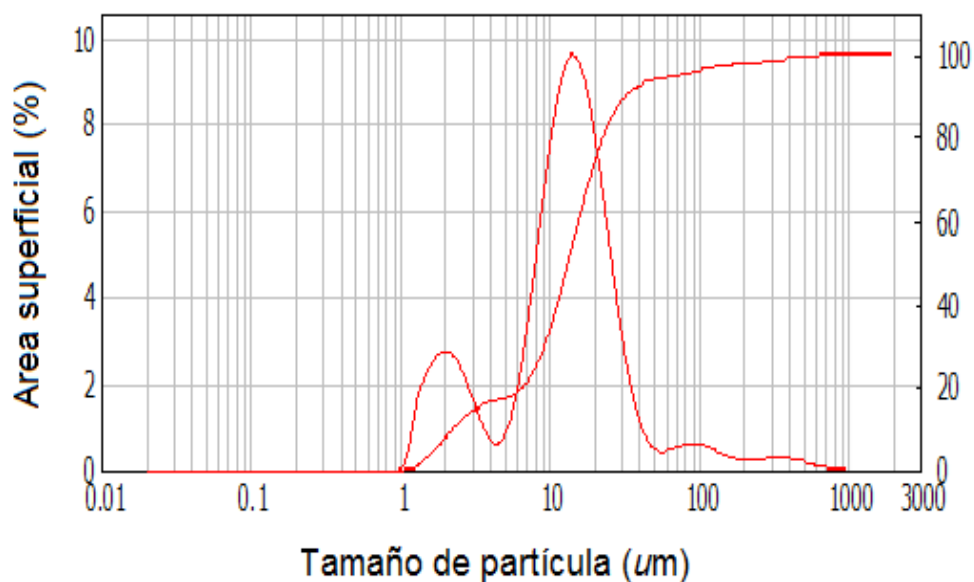
Cabe señalar que la distribución granulométrica reportada en dicha tabla se condice con la observada en la imagen obtenida por MEB.

En la tabla 2.3 se muestra el análisis químico de los polvos de  $ZrO_2$  Anedra según hoja de datos del fabricante.

Tabla 2.3 Análisis químico de polvos comerciales de  $ZrO_2$  Anedra

Análisis Químico de polvos de $ZrO_2$ Anedra	Resultado del test (% en peso)
$ZrO_2$ ( $HfO_2$ )	99
Pérdida por ignición	<0.5
Titanio	<0.1
Sulfato ( $SO_4$ )	<0.3
Sílica ( $SiO_2$ )	<0.5
Hierro (Fe)	<0.1

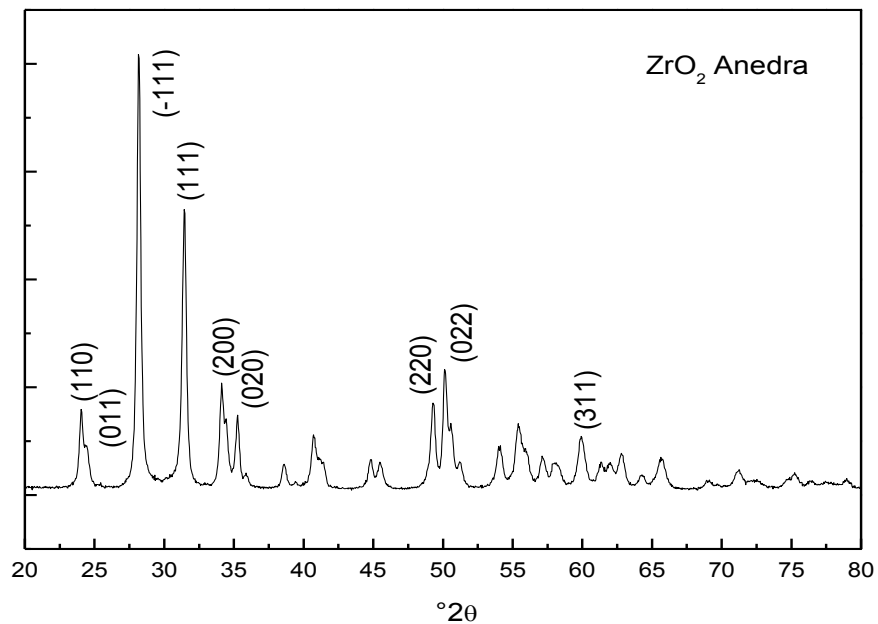
La distribución de tamaño de partícula para la  $ZrO_2$  Anedra (figura 2.5) se determinó por la técnica de difracción por láser (descrita en la sección 2.3.6).



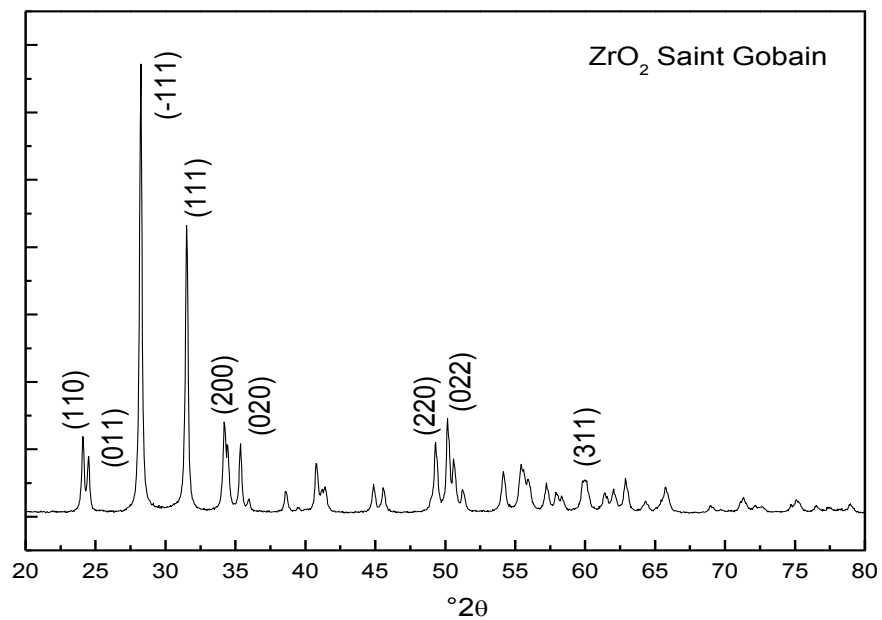
**Figura 2.5** Distribución de tamaño de partícula de polvos de m- $ZrO_2$  Anedra

Como se observa en dicha figura el tamaño de partícula varió en un rango entre 1-20  $\mu m$ , determinándose como principal de diámetro de partícula un tamaño de aproximadamente 13  $\mu m$ . En tanto las partículas de tamaño fino entre 1 y 5  $\mu m$  representaron un pequeño porcentaje de la muestra.

Por otra parte en las figuras 2.6 y 2.7 se muestran los difractogramas de la m- $ZrO_2$  Anedra y de la Saint Gobain, indicando los principales planos cristalinos.



**Figura 2.6** DRX de polvos de m-  $ZrO_2$  Anedra

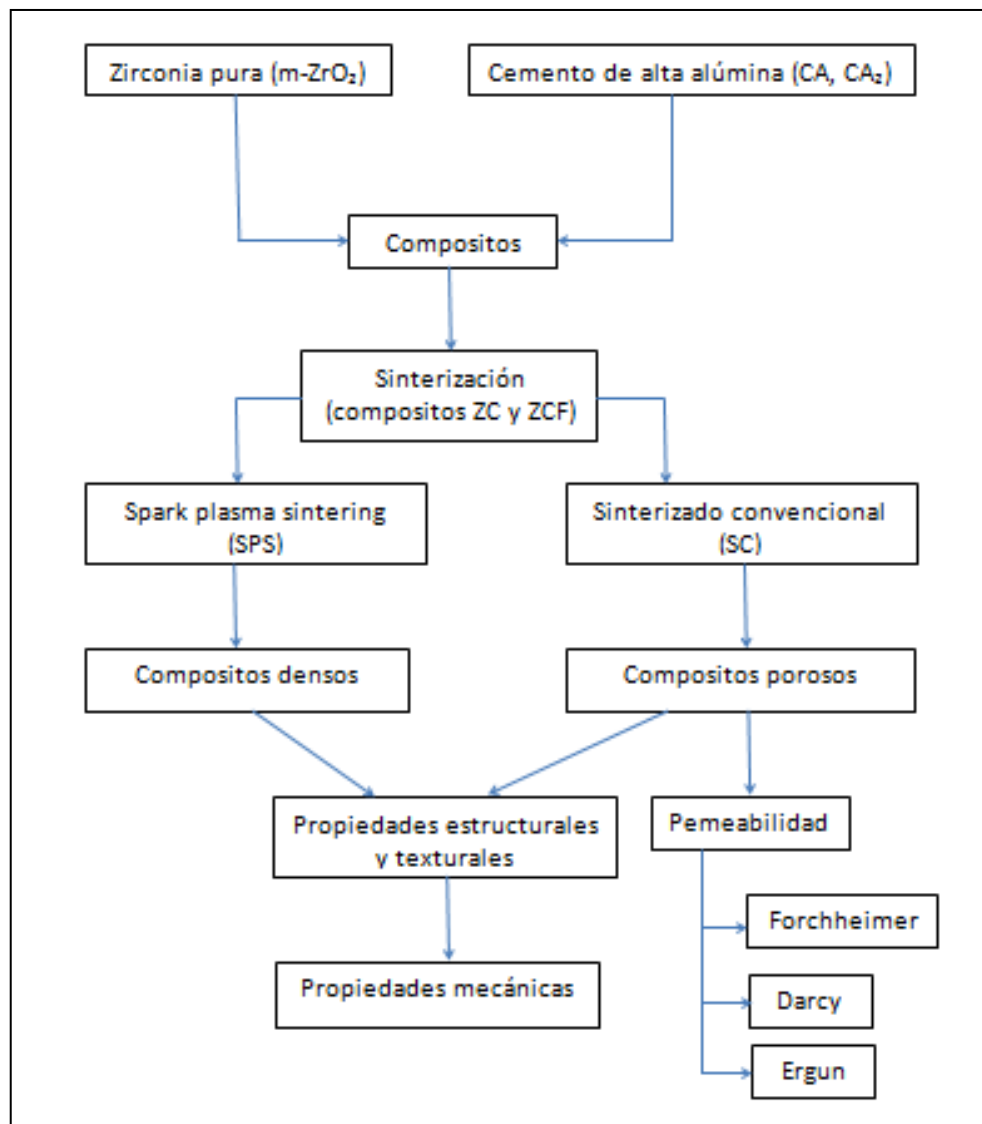


**Figura 2.7** DRX de polvos de m-  $ZrO_2$  Saint Gobain.



## 2.2 Procesamiento del material

Los compositos se elaboraron a partir de una mezcla de zirconia monoclinica comercial ( $m-ZrO_2$ ) y cemento de alta alúmina con contenido de 30% en peso de  $CaO$ , variando la composición de manera de obtener compositos con 5, 15, 30 y 50% molar de  $CaO$  en  $ZrO_2$ . Estos compositos se conformaron inicialmente por prensado y posteriormente se sinterizaron mediante dos técnicas diferentes, tal como se detalla en la figura 2.8.



**Figura 2.8** Esquema del procesamiento y técnicas de caracterización de los compositos.

### 2.2.1 Prensado uniaxial

El prensado es un proceso mediante el cual los polvos cerámicos confinados en un molde rígido son compactados mediante la aplicación de presión.

En el prensado uniaxial la presión se aplica en una única dirección mediante un pistón o émbolo rígido. Es un proceso de elevada capacidad de producción y fácil de automatizar. Las etapas generales en el prensado son:

- Llenado del molde
- Compactación y conformado de la pieza
- Extracción de la pieza

Durante el proceso ocurre deformación elástica y esta energía permanece almacenada hasta la extracción. A la vez ocurre una deformación plástica cuyo efecto produce un incremento del área de contacto entre las partículas.

Los polvos cerámicos deben tener una distribución granulométrica y de tamaño de partícula tal que den lugar al menor número posible de huecos entre ellos, después de la compactación mediante prensado. Con ello se consigue la máxima densidad en verde (Mari, 1998).

Procedimiento: cada mezcla (efectuado de forma mecánica en seco) de polvos de  $m$ - $ZrO_2$  y cemento de alta alúmina se colocó en un molde cilíndrico provisto de un embolo lográndose la compactación final en una prensa mecánica uniaxial mediante la aplicación de una presión de 20 MPa. De este modo se obtuvieron compactos con geometría de discos de 30 mm de diámetro por 5 mm de espesor.

### 2.2.2 Sinterizado

El sinterizado de los compositos de distinta composición (5-50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) se llevó a cabo mediante dos técnicas distintas de sinterizado: sinterizado convencional y sinterizado por spark plasma (SPS), de la forma en que se describe a continuación.

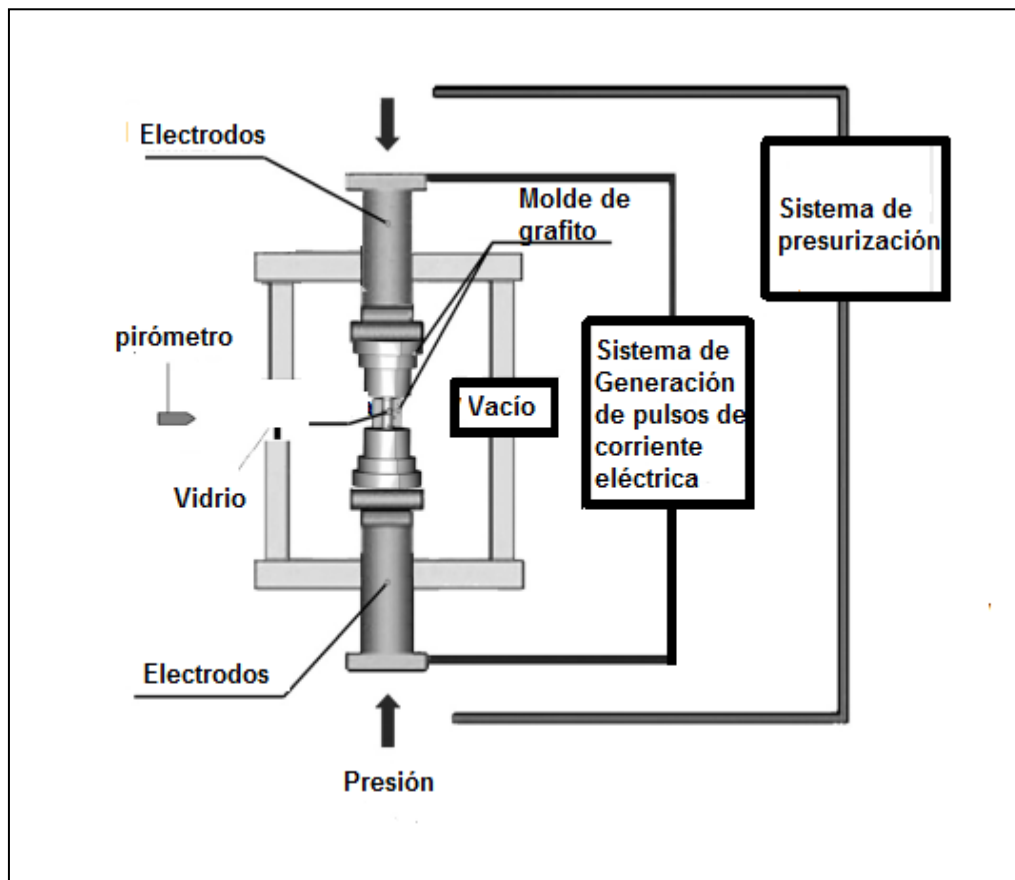
#### 2.2.3 Sinterizado convencional (SC)

Los compositos previamente compactados por prensado uniaxial se sinterizaron en horno eléctrico programable, Thermolyne, provisto de elementos calefactores de  $Si_2Mo$ . Este horno brinda la posibilidad de adaptar un sistema de circulación de gases para establecer atmósferas de Argón, Nitrógeno, monóxido de carbono y otros gases a temperaturas de aproximadamente 1600 °C.

Procedimiento: los compositos conformados por prensado isostático uniaxial se sinterizaron en el horno eléctrico Thermolyne a diferentes temperaturas (1200 - 1500 °C) en atmósfera de aire utilizando un ciclo de calentamiento enfriamiento de 5°C/min. El tiempo de permanencia a la temperatura de sinterizado fue de 2 horas.

## 2.2.4 Sinterizado por spark plasma (SPS)

En la figura 2.9 se muestra el esquema básico de un sistema de SPS. El sistema consta de un equipo de sinterización SPS provisto con un mecanismo de presurización de un eje vertical, electrodos de presión especialmente diseñados que incorporan un sistema de refrigeración por agua, una cámara de vacío también refrigerada por agua, un mecanismo de control de la atmósfera vacío/aire/argón, un generador de corriente DC, una unidad de control de agua por refrigeración, una unidad de medición de temperatura, una unidad de presión aplicada y varios dispositivos de seguridad (Hungria et al., 2009; Wolff et al., 2012).



**Figura 2.9** Esquema de un equipo de SPS.

Los polvos que pueden ser sinterizados por esta técnica pueden ser tanto aislantes como conductores y se colocan en un contenedor que puede ser de grafito, cerámico o acero inoxidable. La utilización de electrodos de grafito, que son los que más comúnmente se utilizan, limitan la presión aplicable en condiciones normales a no muy superiores a 100 MPa pero proveen una atmósfera de sinterización reductora alrededor de la muestra. En general el

sinterizado SPS se realiza en vacío de modo de eliminar los gases producidos durante el proceso.

El proceso de sinterizado puede efectuarse en un amplio rango de temperaturas y presiones siendo posible controlar de forma manual o automática ambas variables así como también la velocidad de las rampas, la duración de los pulsos y su magnitud. Por ejemplo se puede ajustar automáticamente la corriente utilizando la temperatura como variable y lo mismo al considerar la carga aplicada.

Asimismo la velocidad de calentamiento depende de la geometría del sistema que contiene la muestra, de las propiedades térmicas y eléctricas del material y de la corriente que circula.

Procedimiento:

Las mezclas de polvos de  $ZrO_2$  pura y HAC con composiciones de 5 a 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  se sinterizaron por spark plasma sintering usando un equipo SPS (SPS-1050, Sumitomo, Kawasaki, Japón). Los polvos se colocaron en un molde de grafito con un diámetro interno de 10 mm. La temperatura se midió usando un pirómetro focalizado en la superficie del molde interno (a 0.75 cm de la muestra). Un filtro de grafito se utilizó para reducir la pérdida de calor por radiación. El polvo se calentó a temperatura ambiente hasta 700° C durante 10 minutos, y posteriormente, hasta la temperatura de la sinterización (1200, 1300 y 1400 ° C). El tiempo de permanencia fue 10 min y la presión aplicada de 100 MPa.

## 2.3 Técnicas de caracterización

### 2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es de enorme utilidad en el campo de la ciencia de los materiales dado que permite identificar, cuantificar y caracterizar las fases cristalinas presentes en un sólido (Hamond, 1990; Klugg y Alexander, 1974). Los cristales están conformados por átomos regularmente espaciados a distancias similares a la longitud de onda de esta radiación. Debido a esta propiedad cuando un frente de ondas de rayos X incide sobre los planos de un cristal, dos ondas en fase son dispersadas por los átomos del cristal en una dirección definida por el ángulo con respecto al plano hkl, es decir, los planos reticulares actúan como espejos de la radiación incidente. Los rayos X reflejados por dos planos sucesivos de la familia hkl sufren interferencia constructiva si la diferencia de camino de la radiación es un número entero de longitudes de onda, tal como lo define la ley de Bragg (1913):

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Donde  $d_{hkl}$  es el espaciado interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación. Las direcciones de difracción están determinadas solamente por la forma y tamaño del cristal y permiten caracterizar a cada sustancia.

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



**Figura 2.10** Equipo de Difracción de rayos X

La determinación de las fases presentes se realiza comparando el DRX obtenido con los almacenados en la base de datos "Powder diffraction File" donde se encuentra compilada una vasta cantidad de difractogramas diferentes de sustancias cristalinas. Otra manera de identificar las fases representadas en el difractograma es posible utilizando el programa de búsqueda de picos X-pert, que a partir del difractograma obtenido y de un archivo de tarjetas PDF propio, permite identificar los picos presentes, siendo sin embargo fundamental el criterio del analista.

Procedimiento:

Las muestras dispuestas en forma de polvo mediante molienda en Molino Herzog (malla de  $100\ \mu\text{m}$ ) fueron analizadas por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Philips 3020 modelo PW 10 (figura 2.10) con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54\ \text{\AA}$ ) y filtro de Ni a una potencia de 35 kV y a una intensidad de corriente de 40 mA. El barrido se realizó en el intervalo de  $2\theta$  desde  $10^\circ$  a  $80^\circ$  en pasos de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) y tiempo de conteo de 2 segundos por paso.

### 2.3.2 Método de Garvie y Nicholsson

El método de Garvie y Nicholsson es un método semicuantitativo que permite estimar la proporción de zirconia monoclinica ( $m\text{-}ZrO_2$ ) con respecto a la fase zirconia estabilizada ( $t\text{-}ZrO_2$  o  $c\text{-}ZrO_2$ ). La estimación se basa en la relación del

área integrada de las reflexiones características de los polimorfos de zirconia en el rango de  $2\theta$  de 27 a 33°.

$$X_m = \frac{I_m(1,1,1) + I_m(-1,1,1)}{I_m(1,1,1) + I_c(1,1,1) + I_m(-1,1,1)} \quad (2.2)$$

$$X_e = 1 - X_m \quad (2.3)$$

Donde  $X_m$  es la fracción en peso de fase monoclinica y  $X_e$  es la fracción en peso de fase zirconia estabilizada como fase cúbica y/o tetragonal.  $I_m(-1,1,1)$  es el área bajo la curva del pico correspondiente a los índices de Miller (-111) de la fase m- $ZrO_2$ ,  $I_m(1,1,1)$  es el área bajo la curva del pico correspondiente a los índices de Miller (1 1 1) de la fase m- $ZrO_2$  e  $I_c(1,1,1)$  es el área bajo la curva del pico correspondiente a los índices de Miller (1 1 1) de la fase c- $ZrO_2$ .

Por otra parte, con el fin de establecer si la zirconia estabilizada es tetragonal o cúbica se analizó la región 70-80  $2\theta$  del difractograma (Nath et al., 2008).

### 2.3.3 Microscopia de barrido electrónico (MEB)

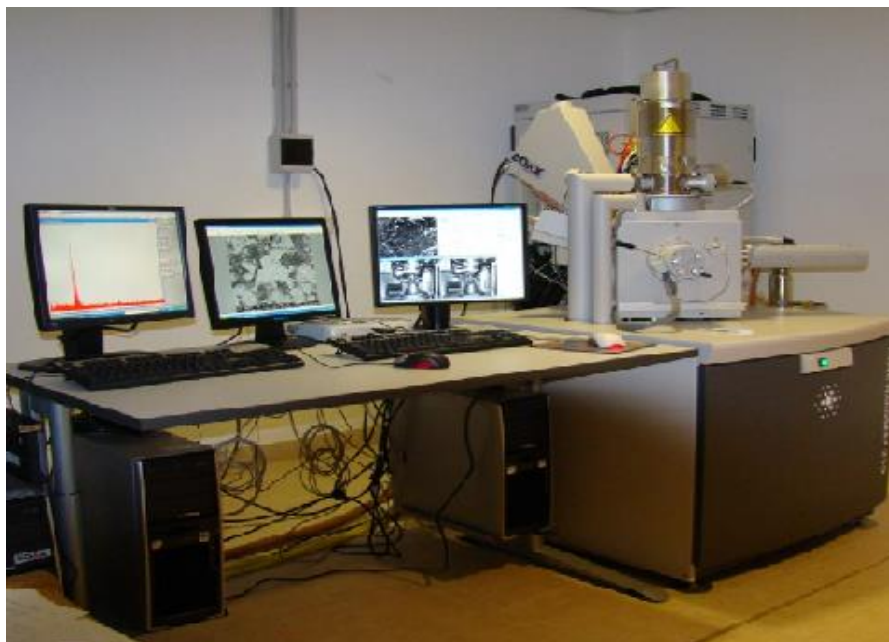
La microscopía de barrido electrónico posibilita un análisis morfológico a nivel de superficie del material, por poseer un alto grado de resolución de imagen con alcance a escalas microscópicas. Este microscopio consiste en un cañón de electrones provisto de un filamento que emite un haz de electrones que tras atravesar un sistema de lentes electromagnéticas es reducido a un diámetro muy pequeño y se focaliza sobre la muestra a analizar recorriendo toda la superficie mediante un sistema de barrido. La interacción resultante entre el haz de electrones y los átomos de la muestra es registrada por un sistema de detectores adecuados que generan una señal eléctrica dando lugar finalmente a la imagen reproducida (Agar et al., 1974; Hammond, 1997; Hayat, 1974). La señal de electrones secundarios emergente desde la superficie de la muestra proporciona una imagen de su morfología superficial. La señal de electrones retrodispersados, de mayor energía que los secundarios y procedentes en su mayoría de la difracción del haz incidente tras sucesivas interacciones, permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Esto se debe a que la intensidad de la señal originada por esta clase de electrones depende del número atómico del material (a mayor número atómico, mayor intensidad) por lo cual el contraste entre las distintas zonas permite determinar cualitativamente la composición cuando la diferencia entre números atómicos resulta apreciable. A fin de completar el análisis la señal de rayos X permite obtener espectros e imágenes

que ofrecen información acerca de la composición de elementos químicos en la muestra (Goldstein et al., 2003).

Procedimiento: previo a la caracterización microestructural por MEB, las probetas dispuestas en resina epoxi (araldite) se pulieron de forma manual, empleando en una primer etapa polvos de carburo de silicio de distinta granulometría (malla 250, luego malla 500 y finalmente malla 1000) con alcohol, realizando ultrasonido entre cada pulido de manera de evitar contaminación de la muestra. En una segunda etapa el pulido se realizó con pastas diamantadas de 15  $\mu m$ , 9  $\mu m$ , 3  $\mu m$ , y 1  $\mu m$  sobre telas marca Buehler con aceite para pulido de la misma marca, volviendo a realizar ultrasonido entre cada pulido. Luego, las probetas se recubrieron con una capa de carbono con el fin de mejorar la conductividad del material.

Mediante la técnica MEB utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido FEI, modelo Quanta 200 (figura 2.11), se observó la microestructura y la superficie de fractura de los compositos así como la morfología de los polvos de origen de las materias primas empleadas.

Este microscopio cuenta además de un espectrómetro de Rayos X dispersivo en energías (EDAX, SDD Apolo 40) que permite la identificación y cuantificación de los elementos químicos propios de las fases presentes en los compositos. Los espectros obtenidos por EDAX representan los picos característicos de cada elemento químico presente, siendo el área bajo la curva de cada pico, una medida de su concentración en porcentaje en peso relativa a los demás elementos presentes en la muestra analizada (Elssner et al., 1999).



**Figura 2.11** Microscopio de barrido electrónico.

### 2.3.4 Método de Arquímedes para la medición de la densidad

El método de Arquímedes permite el cálculo experimental de la densidad de los compositos. El experimento consiste en medir la masa de la muestra seca, luego la masa de la misma muestra con la porosidad ocupada por el líquido de trabajo y finalmente el empuje de la muestra sumergida en líquido. Se miden tres parámetros de cada una de las probetas:

Peso seco:  $P_{sec}$

Peso saturado con fluído:  $P_{sat}$

Peso sumergido:  $P_{sum}$

El volumen aparente queda así expresado como:

$$V_{ap} = \frac{P_{sat} - P_{sum}}{\delta_{liq}} \quad (2.4)$$

La porosidad abierta porcentual es

$$\frac{P_{sat} - P_{sec}}{V_{ap} \delta_{liq}} \times 100 \quad (2.5)$$

La densidad aparente se expresa como:

$$\delta_{ap} = \frac{P_{sec}}{P_{sat} - (P_{sum} / \delta_{liq})} \quad (2.6)$$

donde  $\delta_{liq}$  es la densidad del líquido empleado a la temperatura de trabajo.

### 2.3.5 Porosimetría de Mercurio

La porosimetría de mercurio es una técnica que permite la caracterización textural de distintos materiales (Pospech y Schneider, 1989). Mediante esta técnica se obtiene información acerca de distintos parámetros como:

- Tamaño y cantidad de poros
- Densidad de piezas o polvo
- Superficie específica



El mercurio (Hg) es un metal líquido que presenta alta tensión interfacial, por lo que es necesario ejercer presión para lograr que penetre en el sistema poroso (fenómeno conocido como capilaridad). El método mencionado consiste en inyectar mercurio a presión y registrar el volumen de mercurio intruido en los poros en contacto con la atmósfera. Solo se consideran poros abiertos, es decir, accesibles al mercurio. Además se asume una geometría de poro cilíndrica (Lowell y Shields, 1991) por lo que la técnica determina un tamaño aparente: el de un poro cilíndrico equivalente. A la vez se debe tener en cuenta que únicamente se determina el tamaño de los conductos por los que tienen acceso los poros a partir de la superficie del material, y no el tamaño de los poros situados en su interior. Para obtener la curva de distribución de poros en función del tamaño aparente de acceso a los poros se aplica la ecuación de Washburn (1921):

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P} \quad (2.7)$$

$r$  es el radio del poro (Å)

$P$  es la presión aplicada en  $Kg/cm^2$

$\theta$  es el ángulo de contacto sólido-líquido (mercurio)

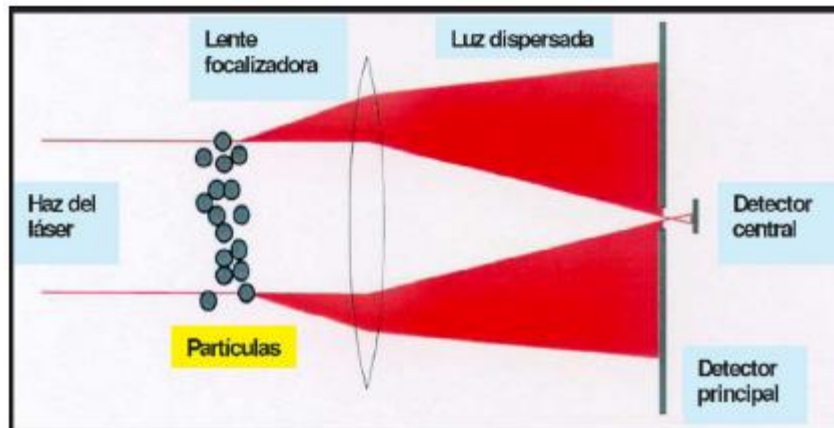
$\sigma$  es la tensión superficial del mercurio (dinas/cm)

Como se puede observar la ecuación citada correlaciona el radio de poro en forma inversa a la presión ejercida. A medida que la presión aumenta, el mercurio va introduciéndose en los poros cada vez más pequeños. Sin embargo la penetración nunca es perfecta, ya que se necesitaría una presión infinita para llenar todos los poros completamente y esta condición provocaría alteraciones en la estructura de los poros en la muestra. Por lo tanto, por intrusión de mercurio se pueden determinar radios mínimos de poros entre 16 a 37 Å, lo cual permite trabajar a presiones que no afectan a la estructura porosa (en general se aplica presión en un rango de hasta 2000 a 4000  $Kg/cm^2$ ). Para el ensayo se utilizó el porosímetro de mercurio Carlo Erba Serie 2000.

### 2.3.6 Determinación del tamaño de partícula

El tamaño de partícula de la zirconia comercial utilizada como reactivo se determinó por el método de difracción láser, la cual es comúnmente llamada dispersión de luz de un láser de bajo ángulo (Low Angle Láser Light Scattering, LLALS) (Allen, 1998). Este método se fundamenta en el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas frente a la presencia de partículas (figura 2.12). Cuando un haz luminoso incide sobre un conjunto de partículas suspendidas en aire o en cualquier otro medio transparente, como el agua o un solvente, el haz en parte es dispersado, en parte es absorbido y en parte es transmitido.

Las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que depende de su tamaño y del ángulo de observación. A la vez cada partícula presenta la propiedad de dispersar la luz frontalmente con un ángulo de difracción inversamente proporcional a su tamaño.



**Figura 2.12** Fundamento de difracción Láser por partículas suspendidas

A partir de la distribución de la intensidad de la luz dispersada es posible calcular la distribución de tamaño de partícula. Como resultado se obtiene un diámetro de partícula correspondiente a la difracción láser de una partícula esférica con un diámetro equivalente a la partícula objeto de estudio.

Para efectuar la medición de la distribución de tamaño de partícula se utilizó el equipo Malvern Mastersizer 2000 cuya tecnología permite medir tamaños de partícula desde 0.02 hasta 2000  $\mu m$ .

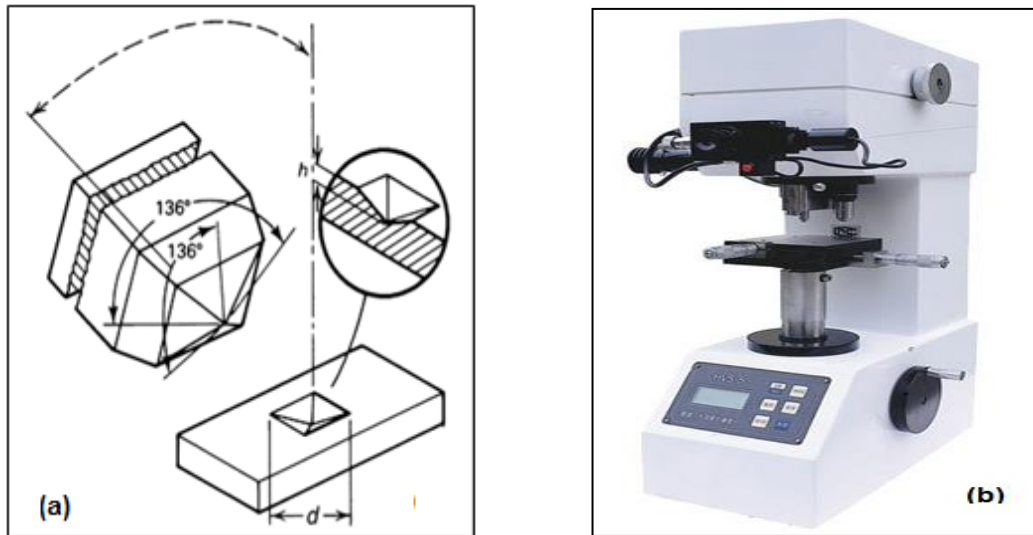
## 2.4 Ensayos mecánicos

### 2.4.1 Medida de la dureza

La dureza de los cerámicos se evaluó utilizando el método de Vickers según norma ASTM C-1327 utilizando el durómetro Buehler, Identamet 1100 Serie Test Macro Vickers modelo 1950-1126 (figura 2.13 b).

El ensayo correspondiente consiste en presionar un indentador de diamante sobre la superficie pulida del cerámico a una determinada carga y durante cierto tiempo de modo que al remover la carga aparezca lo que se conoce como “impronta” o huella de geometría piramidal (figura 2.13 a), cuya dimensión establece la resistencia de cada material a ser deformado (Oliver y Parr, 2004).

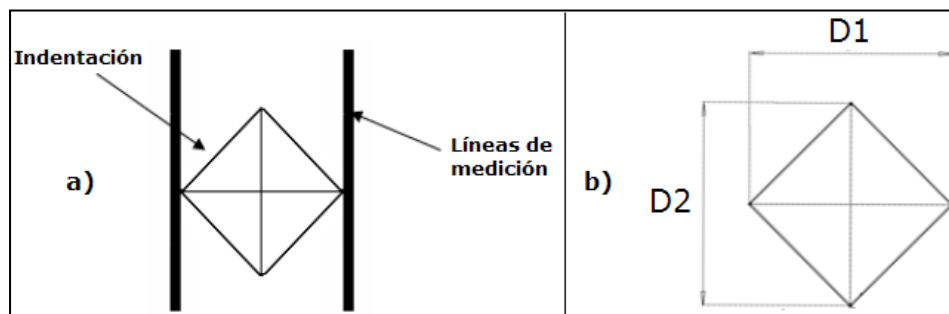
Considerando la carga aplicada, el tiempo de aplicación de dicha carga y midiendo con microscopio las diagonales de la impronta producto de la indentación, se puede calcular mediante la siguiente fórmula la dureza del material ( $HV$ ):



**Figura 2.13** (a) Esquema del indentador piramidal de diamante usado para el ensayo Vickers y de la indentación resultante en la muestra (la medida  $d$  se refiere a la longitud en milímetros de una diagonal de la indentación), (b) Durómetro de Buehler.

$$HV = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (2.8)$$

Donde  $F$  es la carga aplicada en Kgf y  $d$  es la media de las dos diagonales medidas  $D_1$  y  $D_2$  en la impronta expresada en mm, como se detalla en la figura 2.14.



**Figura 2.14** Medición de las diagonales de la impronta ( $D_1$  y  $D_2$ )

Procedimiento: En este caso se midió la dureza de cada cerámico previamente incluido en resina y pulido (de la forma descrita anteriormente en la sección 2.2.3, aplicando una carga de 0.5 Kgf durante 15 segundos. Los valores de dureza informados corresponden al promedio de 15 indentaciones por cada probeta.

#### 2.4.2 Medida del módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad dinámico (E) correspondiente a cada composito se determinó a temperatura ambiente por la técnica de excitación por impulso (Ault y Ueltz, 1953) utilizando el equipo Grindo Sonics modelo MK5 "Industrial", siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C 1198. Este ensayo no destructivo se basa en la relación bien fundamentada que existe entre la frecuencia de vibración de cada material y sus propiedades elásticas además de su geometría y densidad. La aplicación de esta técnica consiste en colocar el disco cerámico sobre un soporte y hacerlo vibrar mediante una percusión central (flexión) y luego lateral (torsión). La muestra debe apoyarse en la posición de los nodos fundamentales de resonancia. Un detector piezoeléctrico registra cada señal (frecuencia de vibración) y la envía hacia un procesador que luego a partir de este dato conociendo la masa, espesor y diámetro del disco calcula el módulo de elasticidad mediante un algoritmo matemático.

Para discos la relación entre la frecuencia de vibración natural ( $f$ ) y el módulo de elasticidad dinámico (E) está dada por la ecuación citada por Decneut (1971):

$$f = \frac{a_{ns} b}{\pi \sqrt{3} D^2} \sqrt{\frac{E}{\rho(1-\nu^2)}} \quad (2.9)$$

donde:  $a_{ns}$ : constante que tiene en cuenta la ubicación de los nodos de vibración del disco.

$b$ : espesor del disco

$D$ : diámetro del disco

$E$ : módulo de elasticidad

$\rho$ : Densidad del disco cerámico

$\nu$ : módulo de Poisson

El módulo de Poisson representa la relación entre el módulo de elasticidad o de flexión (E) y el módulo de cizalla o de torsión(G):

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (2.10)$$

Los valores informados del módulo de elasticidad corresponden al promedio de 5 medidas por cada composito. El método presentó una alta repetitividad en cada medición.

### **2.4.3 Resistencia a la compresión**

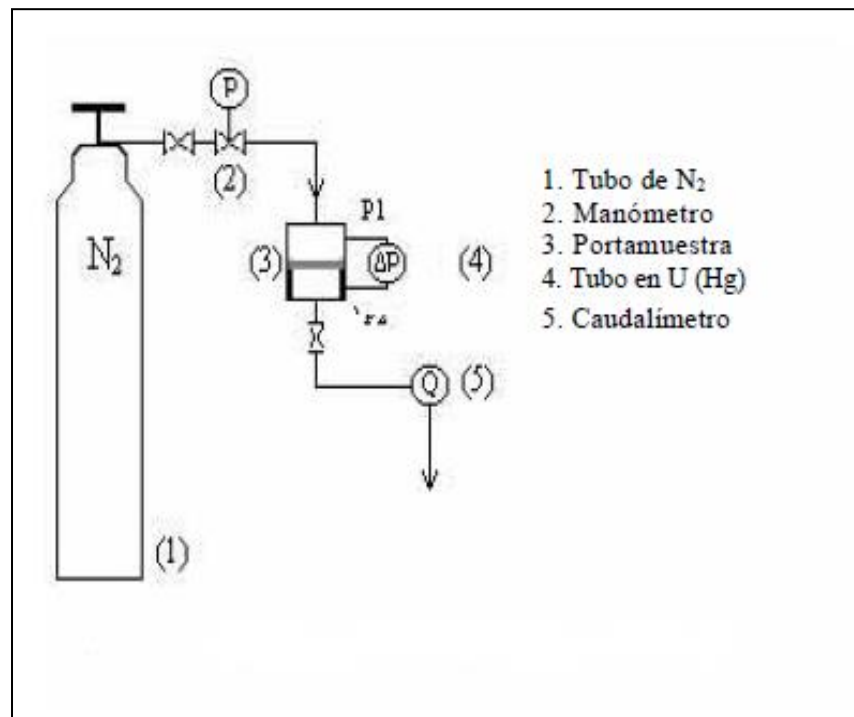
La resistencia a la compresión y a la flexión son las propiedades mecánicas que generalmente se utilizan para caracterizar el comportamiento de los materiales cerámicos. Estos presentan en general una elevada resistencia a la compresión uniaxial por lo que se utilizan generalmente bajo cargas de compresión. Este comportamiento es consecuencia de la dificultad de movimiento de las dislocaciones a nivel microestructural, incluso a elevadas temperaturas (Carter y Norton, 2007).

Los ensayos para la medida de la resistencia a la compresión en frío (cold crushing strength, CCS) se llevaron a cabo en una máquina de ensayos mecánicos Instron modelo 4467, en aire, con control de carga y a temperatura ambiente, según norma ASTM C 133-97.

La resistencia a la compresión (RC) se calculó en base a dicha norma a partir de la carga de ruptura dividida por el área de sección que resiste la carga, siendo esta última el promedio entre las dos áreas del cubo perpendiculares a la aplicación de la carga. Se ensayaron probetas cortadas en amoladora con disco de diamante en formas de cubos de aproximadamente  $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$  y se aplicó una velocidad de carga de 12 MPa/min a través del cabezal superior del equipo hasta lograr fractura de la probeta. A fin de obtener una medida representativa de la RC se ensayaron 10 probetas por muestra.

### **2.5 Caracterización fluidodinámica: medida de la permeabilidad**

La permeabilidad es la capacidad del material de permitir el pasaje de un fluido y es una propiedad específica del medio poroso (Rozas Cárdenas, 2002). Para la mayor parte de las aplicaciones industriales de los cerámicos porosos como material filtrante y para el tratamiento de gases de combustión y contaminantes se precisa conocer la relación entre la pérdida de presión y la permeabilidad. La medida experimental de la permeabilidad se llevó a cabo a temperatura ambiente en un equipo armado en laboratorio (esquemático en la figura 2.15), puesto en marcha, haciendo pasar nitrógeno a través del cerámico (con geometría de disco) y midiendo la diferencia de presión en función del caudal que lo atraviesa, siendo el área de flujo y el espesor del cerámico magnitudes conocidas. Se realizaron 5 medidas para cada composito. El rango de medida para la diferencia de presión fue de 0 a  $10^5 \text{ Pa}$  y se midió con un manómetro de Hg; la presión de salida se midió con un manómetro de agua. Para las medidas de caudal se utilizó un caudalímetro de burbuja de  $50 \text{ cm}^3$ . Los datos experimentales de caudal y presión se analizan, según sea el caso en estudio, a través de dos modelos principales: la ley de Darcy y la ecuación de Forchheimer (descriptos en el Capítulo 4) con el fin de obtener un valor de la constante de permeabilidad.



**Figura 2.15** Esquema del equipo para la medida de la permeabilidad (Clar et al., 2005)

## 2.6 Referencias

- Agar A.W., Alderson R.J.H., Chescoe D., Principles and practice of Electron Microscope Operation. Practical Methods in Electron Microscopy, North Holland (1974).
- Allen T., Particle size measurement: Power sampling and particle size measurement, Powder Technology Series, 5<sup>th</sup> edition, Chapman and May (1998).
- ASTM C1198-01 Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance (2001).
- ASTM C133 - 97 Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories (2003).
- ASTM C1327, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics (2008).
- ASTM C20 Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water (2005)
- Ault N. N., Ueltz H. F. G., Sonic analysis for solid bodies, J.Am.Ceram.Soc. 36 (1953) pp. 199-203.
- Bragg W.L., The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal, Proc. Cambridge Phil. Soc. 17 (1913) pp. 43-57.
- Carter, C.B., Norton, M.G., Ceramic Materials: Science & Engineering; Springer, New York (2007) pp. 5.
- Clar C., Scian A.N., Aglietti E.F., Estudio del Envejecimiento del Gel de Acetato Básico de Aluminio y su Influencia en la Permeabilidad de las Membranas Obtenidas, Rev. Mater. 10 (2005) pp. 185–191.
- Braulio M.A.L., Morbioli G.G., Milanez D.H., Pandolfelli V.C., Calcium aluminate cement source evaluation for  $Al_2O_3$ -MgO refractory castables, Ceram. Int. 37 (2011) pp. 215-221.
- Decneut A., Tables for simplified calculation of Young's modulus of elasticity based on natural frequency measurements disc shape bodies and rectangular squares (1971).
- Ellsner G., Hoven H., Kiessler G., Wellner P., Ceramics and Ceramic composites: Materialographic preparation, Elsevier (1999) pp. 33-39.
- Garvie R., Nicholson P.S., Phase analysis in zirconia systems, J. Am.Ceram. Soc. 55 (1972) pp. 303-305.
- Goldstein J., Newbury D.E., Joy D.C., Lyman C.E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L.C., Michael J.R., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3<sup>rd</sup> edition, Springer (2003) pp. 271-296.
- Hammond, C., The basics of crystallography and diffraction, 3<sup>rd</sup> edition, Oxford University Press, USA (1997) pp. 243-256.

- Hayat, M.A., Principles and techniques of scanning electron microscopy, New York, Van Nostrand Reinhold 2 (1974).
- Heuer A.H., Science and Technology of Zirconia, Adv. Ceram, J. Am. Ceram. Soc. (1981) pp 1-24.
- Hungria T., Galy J., Castro A., Spark Plasma Sintering Technique Applied to the Processing of Piezo-Ferroelectric Ceramic Materials, Adv. Eng. Mat. 11 (2009) pp. 615.
- Klug H.P., Alexander L.E., X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley, New York (1974).
- Lee W.E., Vieira W., Zhang S., Ghanbari A., Sarpoolaky H., Parr C., Castable refractory concretes, Int. Mat. Review 46 (2001) pp. 145–167.
- Lowell S., Shields J.E., Powder Surface Area and Porosity, 3rd ed., Chapman and Hall, New York (1991) pp.87-96.
- Maczura G., Hart D.H., Heilich R.P., Kopanda J.E., Refractory cements, Ceram.Eng.Sci.Proc. 1 (1983) pp.46-47.
- Mari E., Los materiales cerámicos: Un enfoque unificador sobre las cerámicas tradicionales y avanzadas, los vidrios, los cementos, los refractarios y otros materiales inorgánicos no metálicos, Librería Editorial Alsina (1998) pp.82.
- Minh N. Q., Ceramics fuel cells, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) pp. 563-588.
- Nath S., Sinha N., Basu B., Microstructure, mechanical and tribological properties of microwave sintered calcia-doped zirconia for biomedical applications, Ceram. Int. 34 (2008) pp. 1509–1520.
- Oliver W.C., Pharr G.M., Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation, advances in understanding and refinements to methodology, J. Mat. Res. 19 (2004) pp. 3-20.
- Parr C., Bin L., Valdelievre B., Wohrmeyer C., Touzo B., The advantages of calcium aluminate cement containing castable for steel ladle application, in: Proceedings of XXXII ALAFAR Congress (2004) p. 14.
- Piconi C., Maccauro G., Zirconia as a ceramic biomaterial, Biomaterials 20 (1999) pp. 1-25
- Pospech R., Schneider P., Powder Particle Sizes from Mercury Porosimetry”, Powder Technol. 59 (1989) pp. 163.
- Rozas Cárdenas R.E., Permeabilidad de Medios Porosos: Experimentos Numéricos y Teoría, Tesis Doctoral, Universidad de Concepción, Chile (2002) pp. 14-23.
- Scrivener K.L., Cabiron J.L., Letourneux R., High-performance concretes from calcium aluminate cements, Cement and Concrete Research 29 (1999) pp. 1215–1223.
- Washburn E. W., The Dynamics of Capillary Flow, Physical Review 17 (1921) pp. 273.



- Wolff C., Mercier S., Couque H., Molinari A., Modeling of conventional hot compaction and Spark Plasma Sintering based on modified micromechanical models of porous materials, *Mechanics of Materials* 49 (2012) pp. 72–91.
- Wu X., Liang Q., Fan J., Weng D., Xie Z., Wei S., Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped  $CeO_2$ - $ZrO_2$  mixed oxides, *Sol. St. Sci.* 9, (2007) pp. 636-643.
- Zender H.H., Leistner H., Searle H.,  $ZrO_2$  materials for application in the ceramics industry, *Ceram. Int.* 39 (1990) pp. 33-38.
- Zhou N., Hu S., Zhang S., Advances in modern refractory castables, *China's Refractories* 13 (2004) pp. 3–12.

## CAPÍTULO 3

### REACCIÓN SINTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DEL SISTEMA EN ESTUDIO (COMPOSITOS ZC).

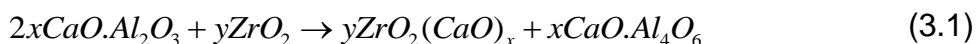
#### 3.1 Introducción

En el presente capítulo se estudian los compositos del sistema  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$  obtenidos por sinterizado convencional partir de  $ZrO_2$  con  $d_{50}= 13 \mu m$  y cemento de alta alúmina (HAC), variando la composición entre 5 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  y efectuando el sinterizado entre 1300 y 1500 °C. El análisis se centró en el efecto de las principales variables de procesamiento (temperatura de sinterizado y cambio de composición) en el grado de sinterizado de los compositos y propiedades mecánicas como el módulo de elasticidad dinámico y la resistencia a la compresión.

Es importante recordar que a esta serie de compositos de aquí en adelante se los distinguirá a fines prácticos como serie ZC.

#### 3.2 Fases cristalinas formadas en función del contenido de CaO y de la temperatura de sinterizado.

En las figura 3.1 se muestran los difractogramas correspondientes a los compositos con 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ , sinterizados entre 1300 y 1500 °C. En ambos compositos se determinó como fase mayoritaria zirconia monoclinica, m- $ZrO_2$ , junto a pequeña cantidad de zirconia estabilizada o cúbica, c- $ZrO_2$  ( $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ ) y de dialuminato de calcio  $CaAl_4O_7$  ( $CA_2$ ) fase originaria del cemento. Es importante aclarar que no se detectó la presencia ni de monoaluminato de calcio,  $CaAl_2O_4$  (CA) ni de alúmina libre ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ), fases originarias del cemento, lo que indica que ambas reaccionaron. La desaparición del CA puede explicarse en base a la siguiente reacción:

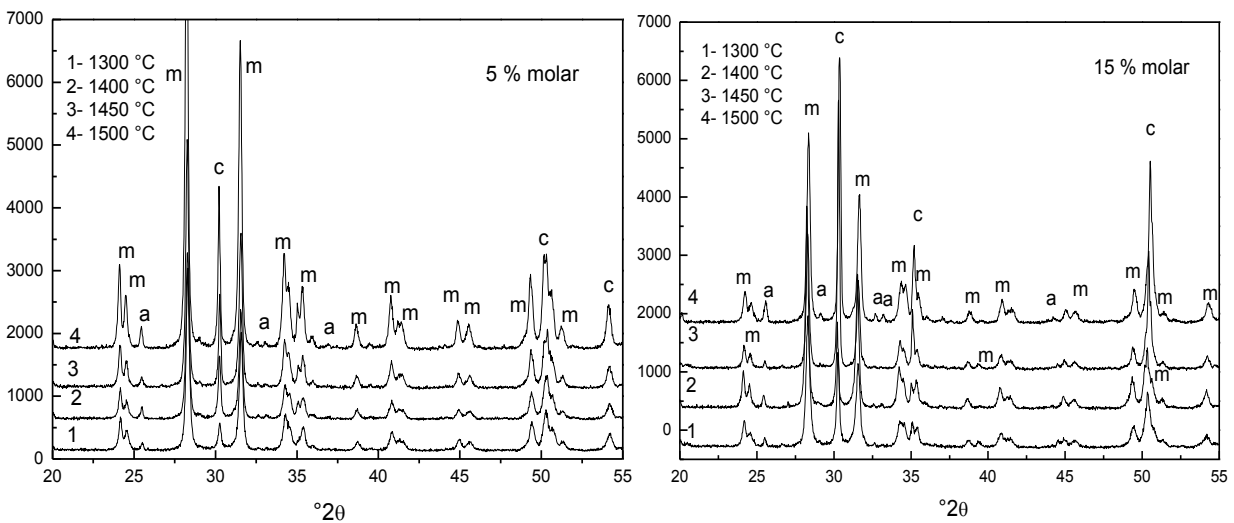


Además el CA presente en el cemento reacciona con la alúmina entre 1000 y 1200 °C para dar  $CA_2$  (Lee et al., 2001), lo que explica la ausencia de dicha fase.

En tanto la escasa cantidad de  $CA_2$  y la baja formación de fase cúbica se explican por la poca cantidad de cemento presente en estos compositos.

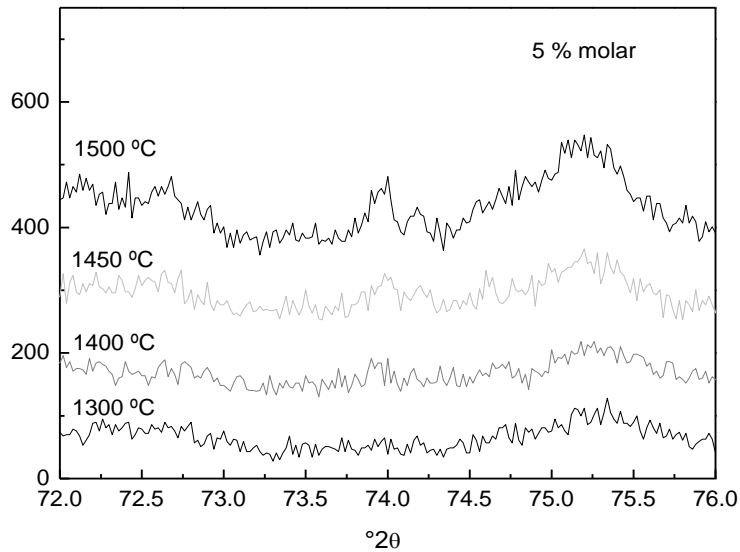
En el sistema estudiado la estabilización de la fase zirconia como fase cúbica se basa en la reacción en estado sólido entre el CaO (proveniente en este caso particular de la descomposición térmica del CA originario del cemento) y la  $m-ZrO_2$ . Esta reacción, que ha sido estudiada por diversos autores (Durrani, et al., 2006; Haberkro y Pyda, 1984; Michel et al., 1993;), implica procesos difusionales que como es de conocimiento se activan en función de la concentración de los reactivos implicados y de la temperatura a la que procede (Kingery et al., 1976).

En tal sentido se observó la formación de solución sólida de zirconia cúbica ( $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ ) a altas temperaturas (Agli y Mascolo, 2000; Frey et al., 1990; Leger et al., 1993). De este modo se explica el incremento observado en la formación de fase cúbica con la evolución del tratamiento térmico entre 1300 y 1500 °C (mayor intensidad de los picos correspondientes a dicha fase) en ambos compositos. A la vez el efecto de la composición determinó un mayor contenido de fase  $c-ZrO_2$  en los compositos con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  en comparación con los compositos con 5% molar para las distintas temperaturas de sinterizado.



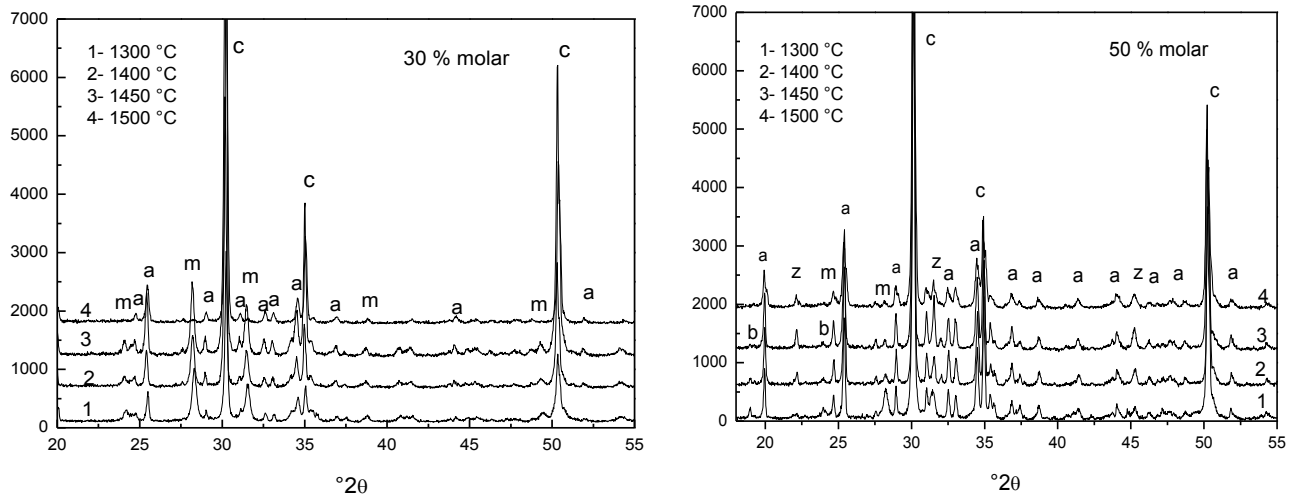
**Figura 3.1** DRX de los compositos 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1500 °C, donde se indica como: “a”:  $CA_2$ , “c”:  $c-ZrO_2$ ; “m”:  $m-ZrO_2$ .

En otro aspecto del análisis, conocida la dificultad existente en cuanto a la distinción entre los polimorfos cúbico y tetragonal de la zirconia (Lamas et. Al., 2006), se analizó la región 70-80  $2^\circ\theta$  del difractograma, dado que los planos de picos (4 0 0) correspondientes a  $c-ZrO_2$  y  $t-ZrO_2$  y los planos (2 0 0) de la fase  $t-ZrO_2$  aparecen entre 73 y 74,5  $2^\circ\theta$ . La figura 3.2 muestra la zona de difracción expandida del composito con 5% de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a distintas temperaturas. Como se observa los picos son de baja definición e intensidad, no obstante la reflexión centrada a 73,8  $2^\circ\theta$  para muestras sinterizadas a 1500 °C indica la presencia de  $c-ZrO_2$ .



**Figura 3.2** DRX centrado en la región 72-76°  $2\theta$  de compositos con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a distintas temperaturas.

En tanto en los compositos con 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  (figura 3.3) el gran contenido de cemento derivó en un lógico incremento de la cantidad de fase  $CA_2$  y en una disminución significativa de la fase m- $ZrO_2$  debido a la formación apreciable de fase c- $ZrO_2$ .



**Figura 3.3** DRX de los compositos 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1500 °C donde se indica como: "a":  $CA_2$ , "c": c- $ZrO_2$ ; "m": m- $ZrO_2$  y "z":  $CaZrO_3$

En el composito con 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  la formación de fase cúbica fue notable inclusive a 1300 °C indicando un claro efecto de la concentración de CaO en el progreso de la reacción de estabilización de la zirconia.

Estos compositos presentaron en general como fases principales  $CA_2$  y c- $ZrO_2$  con pequeña cantidad de m- $ZrO_2$ .

A la vez se notó una marcada influencia de la temperatura de sinterizado en el grado de estabilización de la fase zirconia. De hecho a 1500°C la cantidad de fase m- $ZrO_2$  resultó prácticamente despreciable.

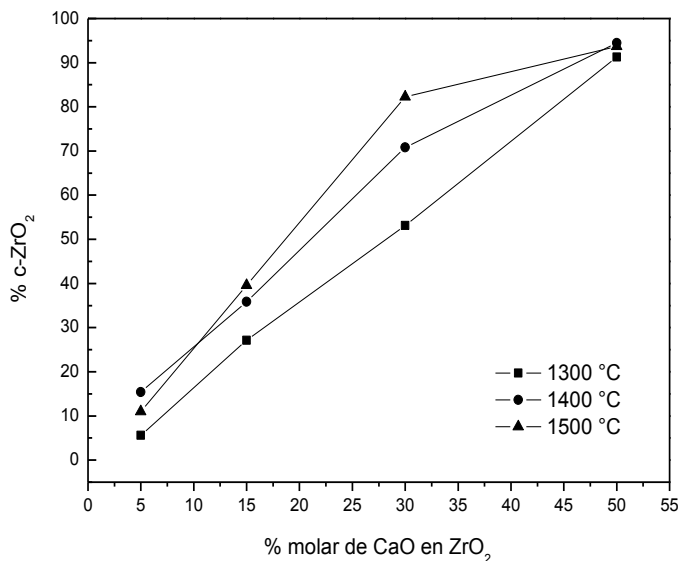
En tanto en los compositos con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  lógicamente la fase  $CA_2$  constituyó la fase principal seguida de c- $ZrO_2$  y escasa cantidad de m- $ZrO_2$  (prácticamente despreciable a 1500 °C). Además para esta composición se observó la formación de pequeña cantidad de zirconato de calcio  $CaZrO_3$  y la presencia de pequeña cantidad de  $CaAl_2O_4$  (CA, fase originaria del cemento) que quedó sin reaccionar.

La formación de  $CaZrO_3$  producto de la reacción entre el CaO y la m- $ZrO_2$  se vio favorecida por el alto contenido de CaO presente en estos compositos.

A la vez se apreció un incremento en la cantidad de dicha fase por efecto térmico entre 1300 y 1400 °C.

### 3.3 Porcentaje de $ZrO_2$ estabilizada en función del contenido de CaO y de la temperatura.

Los resultados obtenidos por DRX indican que durante el sinterizado el calcio proveniente de la descomposición del aluminato de calcio reacciona con la zirconia formando una solución sólida con estructura cúbica. En la figura 3.4 se muestra la evolución del contenido de c- $ZrO_2$  con la adición de CaO y la temperatura. La proporción relativa de c- $ZrO_2$  fue determinada usando el método de Garvie y Nicholson.



**Figura 3.4** Efecto del contenido de CaO y de la temperatura de sinterizado en la formación de fase cúbica.

La formación de c- $ZrO_2$ , al involucrar procesos difusivos, depende de la concentración de CaO y de la temperatura de sinterizado (Evans et al., 1980; Tian et al., 2010)

En los compositos con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  el grado de estabilización de la zirconia como fase cúbica resultó bajo (inferior al 20%) notándose un leve efecto de la temperatura de sinterizado, resultado que refleja el efecto limitante de la baja concentración de CaO en el progreso de la reacción mencionada.

En cambio en los compositos con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  se determinó un significativo incremento en el porcentaje de fase cúbica formada en comparación a los compositos con 5% molar, notándose a la vez un mayor efecto de la temperatura de sinterizado. De hecho a 1500 °C el porcentaje de fase c- $ZrO_2$  alcanzó aproximadamente el 40%.

En tanto al considerar los compositos con 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  la formación de fase cúbica aumentó desde 53% a 1300 °C hasta 82% a 1500 °C. Aquí se manifiesta claramente el efecto combinado de la alta concentración de CaO y de la evolución del tratamiento térmico en la activación de los procesos difusionales implicados en la reacción de estabilización.

Por otra parte, los compositos con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  presentaron un elevado porcentaje de c- $ZrO_2$  del orden del 90% independientemente de la temperatura de sinterizado como consecuencia del alto contenido de CaO presente.

### **3.4 Estimación semicuantitativa de las fases determinadas por DRX.**

En la figura 3.5 se muestra la variación en porcentaje en volumen de las fases m- $ZrO_2$  y c- $ZrO_2$  para los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1500 °C, que se estimó a partir de la composición determinada por DRX siguiendo un criterio racional. Como se puede ver, el porcentaje en volumen de la fase m- $ZrO_2$  disminuyó considerablemente al aumentar el contenido de CaO debido a la estabilización de la zirconia como fase cúbica (c- $ZrO_2$ ).

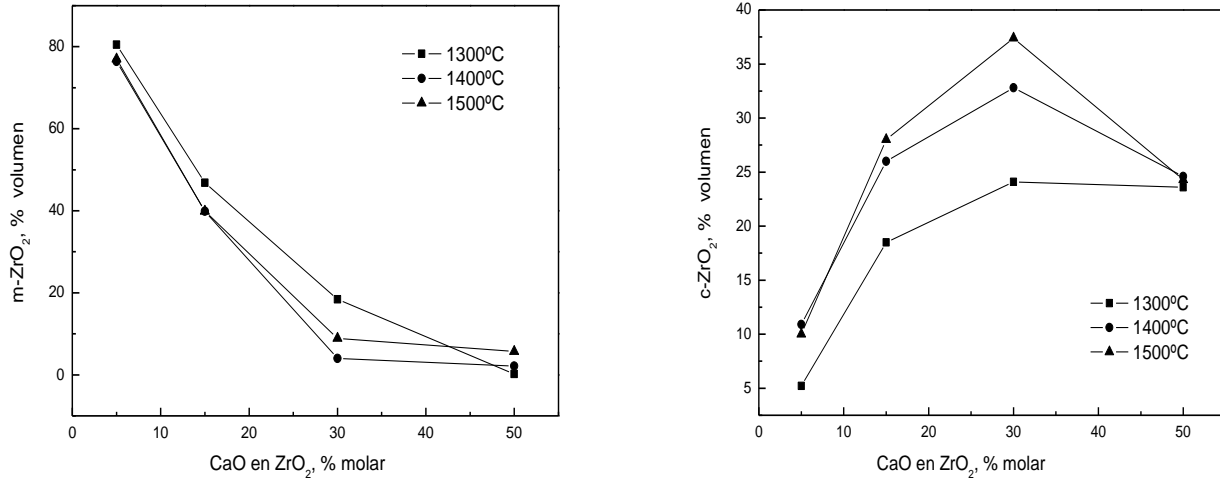
A la vez la cantidad de dialuminato de calcio ( $CA_2$ ) fase propia del cemento aumentó de forma apreciable al incrementarse la cantidad de cemento y consecuentemente de CaO y  $Al_2O_3$  resultando independiente de la temperatura de sinterizado.

El mismo comportamiento se observó para el zirconato de calcio ( $CaZrO_3$ ) (figura 3.6) que se presentó en baja proporción para las distintas composiciones de los cerámicos.

Para los compositos con menor contenido de CaO (5% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) predominó claramente la fase zirconia monoclinica que representó aproximadamente un 80% en volumen independientemente de la temperatura de sinterizado, mientras que el porcentaje en volumen de c- $ZrO_2$  resultó pequeño variando entre 5 y 10%.

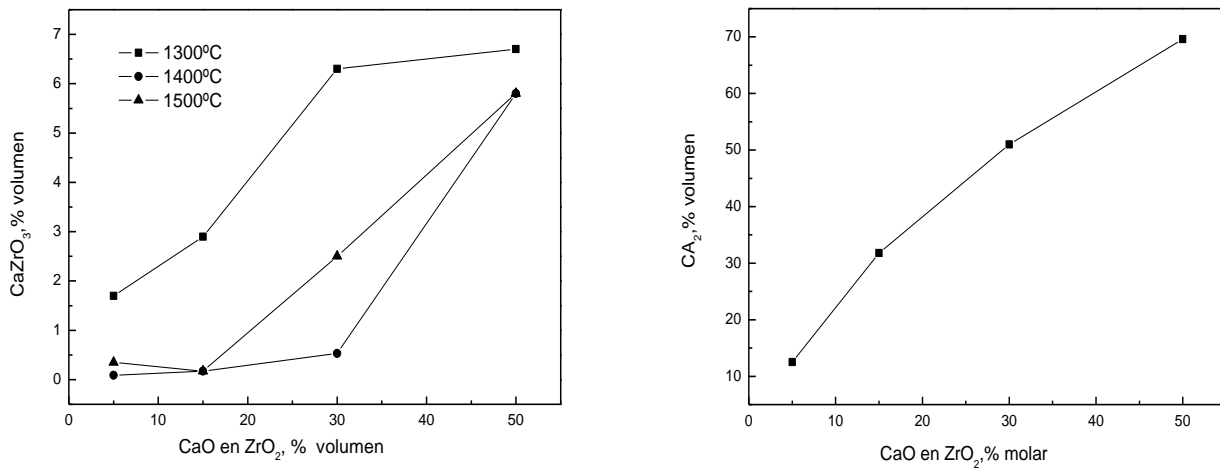
En tanto para los compositos con 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  se apreció como fase mayoritaria al  $CA_2$  que representó el 50% en volumen. A la vez el contenido de fase c- $ZrO_2$  resultó importante encontrándose en un rango entre 24 y 37% en

volumen en función de la temperatura de sinterizado, mientras que la fase m- $ZrO_2$  varió entre 12 y 18% en volumen para 1300°C y 1400°C respectivamente.



**Figura 3.5.** Variación del contenido de m- $ZrO_2$  y de c- $ZrO_2$  en función del porcentaje molar de CaO en  $ZrO_2$ .

En los compositos con mayor contenido de CaO (50% molar), el  $CA_2$  constituyó la fase mayoritaria representando el 70% en volumen, mientras que la fase c- $ZrO_2$  representó el 24% en volumen independientemente de la temperatura de sinterizado y la cantidad de m- $ZrO_2$  fue prácticamente despreciable variando entre 0,2 y 6% en volumen de acuerdo a la evolución del tratamiento térmico. Para esta composición la fase  $CaZrO_3$  constituyó aproximadamente el 6% en volumen.

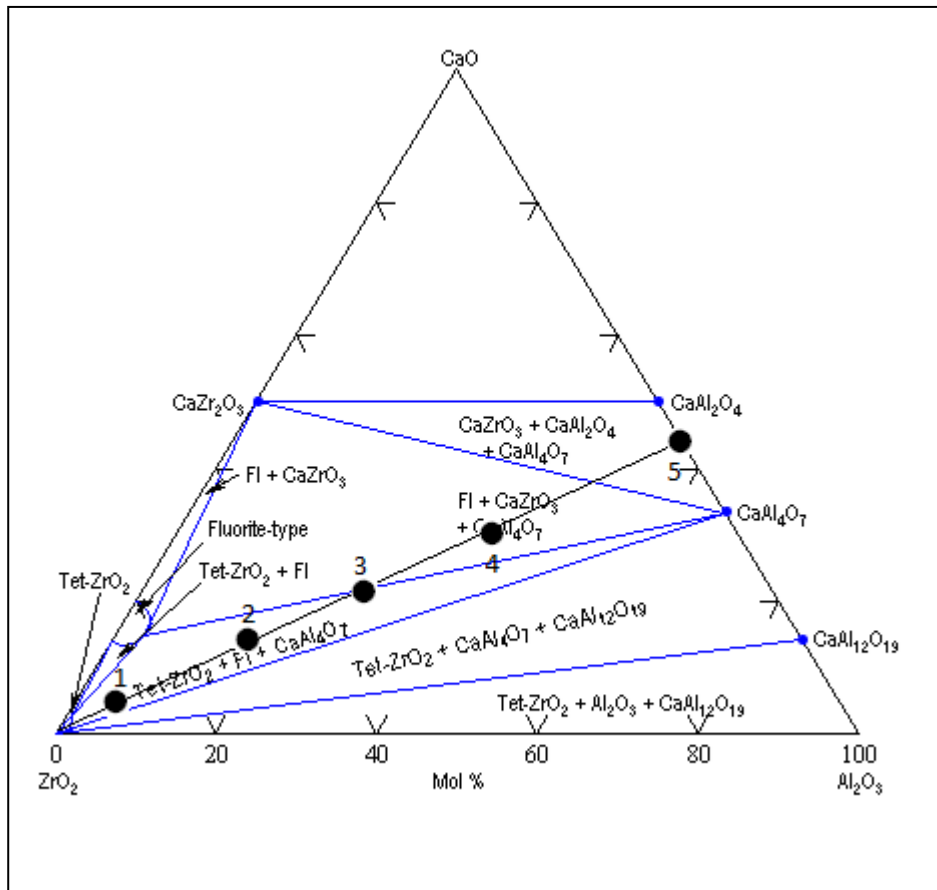


**Figura 3.6.** Variación del contenido de  $CA_2$  y  $CaZrO_3$  en función del porcentaje molar de CaO en  $ZrO_2$ .

Asimismo se observó que el incremento de zirconato de calcio se corresponde con la reducción del contenido de  $c$ - $ZrO_2$ .

### 3.5 Fases cristalinas determinadas por DRX relacionadas con el diagrama de equilibrio de fases.

La figura 3.7 muestra el diagrama de equilibrio de fases correspondiente al sistema  $ZrO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$  establecido a  $1380^\circ C$  (Muromura e Hinatsu, 1986) cercano a la principal temperatura analizada en el presente trabajo. En esta figura las líneas de composición se dibujaron considerando las composiciones en estudio, las cuales aparecen marcadas como puntos en el diagrama. A través de las líneas de composición es posible estimar el contenido de las distintas fases de equilibrio que se formaron en nuestro sistema.



**Figura 3.7** Diagrama de fases del sistema  $ZrO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$ . Sección isotérmica a  $1380^\circ C$  (Muromura e Hinatsu, 1986). Las composiciones sobre la línea trazada corresponden a la composición inicial estudiada en este trabajo.



En esta figura los puntos señalados como 1, 2, 3,4 se refieren a las composiciones con 5,15, 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  respectivamente, mientras que el punto 5 representa la composición del cemento de alta alúmina utilizado.

El mencionado sistema tal como se hizo referencia en la introducción fue inicialmente estudiado por Berezhnoi y Kordyuk (1963). A la vez se reportó una reacción de descomposición eutéctica en el sistema CaO- $ZrO_2$  la cual ocurre entre c- $ZrO_2$  y  $CaZrO_3$  a la temperatura de equilibrio de 1140 °C formando una solución sólida con 17% molar de CaO y dando lugar a la aparición de la fase  $C_6Zr_{19}O_{44}$  (Hellmann y Stubican, 1983; Stubican et al., 1984). Sin embargo esta fase no se detectó en los compositos estudiados en el presente trabajo.

En la tabla 3.1 se muestran los porcentajes molares de cada una de las fases presentes en estos compositos estimadas a partir del citado diagrama de equilibrio de fases:

**Tabla 3.1** Composición en base al diagrama de equilibrio de fases a 1380 °C.

CaO en $ZrO_2$ (% molar)	m- $ZrO_2$ (% molar)	c- $ZrO_2$ (% molar)	$CA_2$ (% molar)	$CaZrO_3$ (% molar)
5	79	13	8	-
15	44	36	20	-
30	-	62	38	-
50	-	30	57	13

En general para los distintos compositos se observó un ajuste razonable entre la composición determinada teóricamente a partir del diagrama de equilibrio de fases (tabla 3.1) y la determinada de manera experimental a 1400 °C (figuras 3.5 y 3.6). En cambio en el composito con 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1400 °C se determinó experimentalmente por DRX la presencia de m- $ZrO_2$ , por lo que el porcentaje de c- $ZrO_2$  resultó aproximadamente la mitad de lo predicho por el diagrama de equilibrio de fases.

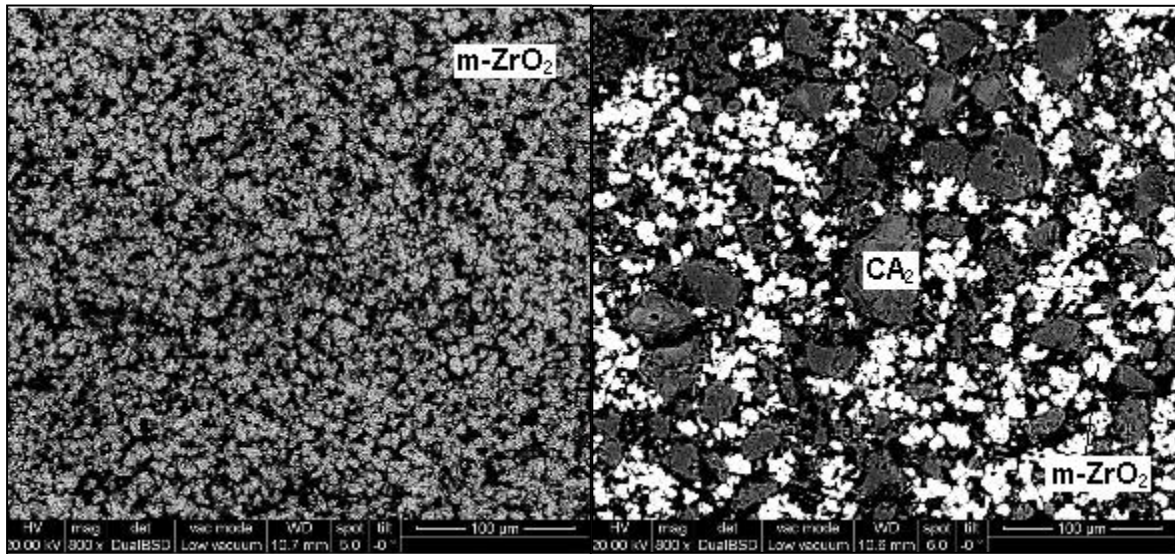
### 3.6 Microestructura obtenida por MEB

En la figura 3.8 se muestran las imágenes obtenidas por MEB de los compositos con 5 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1400 °C.

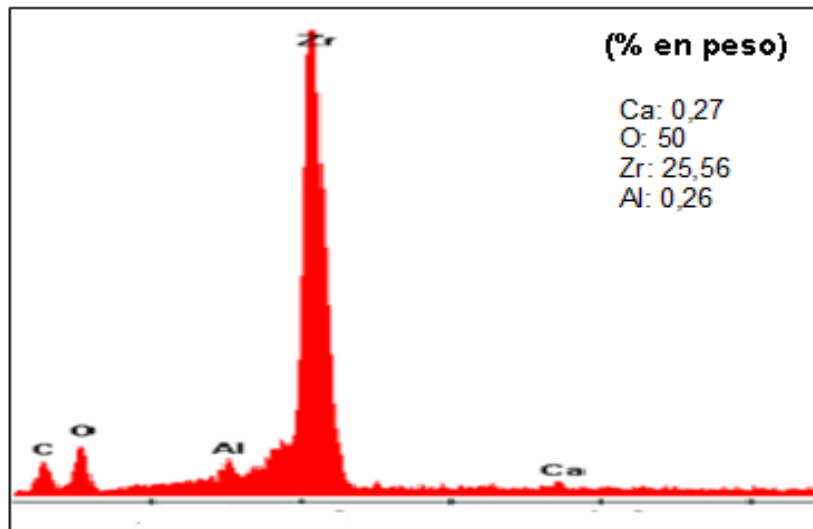
En las figuras 3.9 y 3.10 se muestran los espectros obtenidos por EDAX, correspondientes al composito 50 % molar sinterizado a 1400 °C. La cuantificación de los elementos químicos en cada fase verificó la presencia de m- $ZrO_2$  (granos claros) y de  $CA_2$  (granos oscuros).

Como se observa en la figura 3.8 los agregados finos y las partículas gruesas presentes en los polvos iniciales de  $ZrO_2$  y HAC respectivamente, permanecen en los compositos sinterizados.

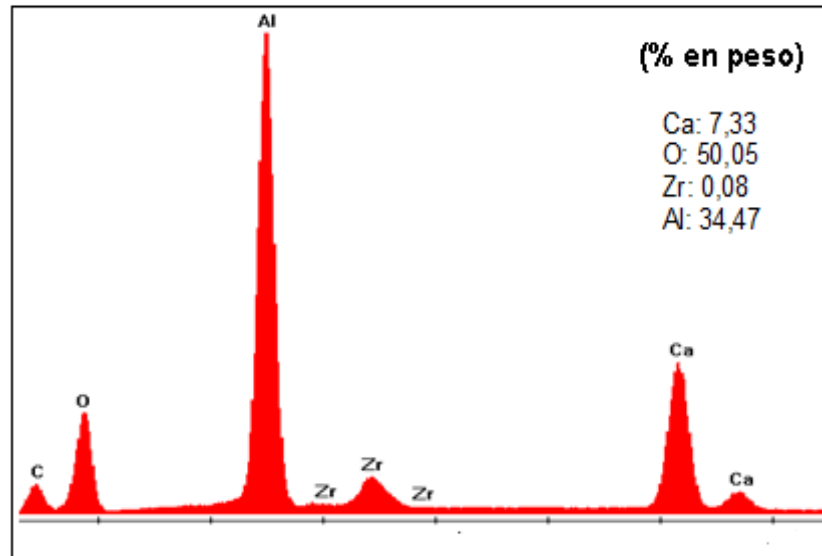
A la vez se observó en los compositos una cantidad significativa de poros (en color negro) así como el sinterizado de grandes agregados de polvos que da lugar a compositos altamente porosos.



**Figura 3.8** MEB de los compositos 5% molar y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1400 °C.

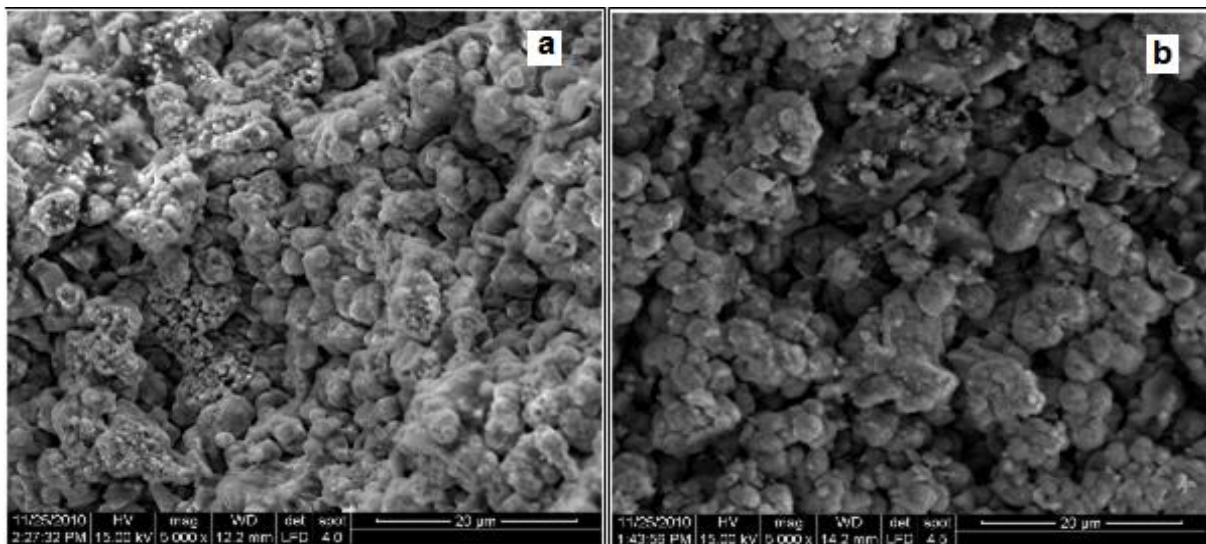


**Figura 3.9** MEB-EDAX sobre granos blancos del composito 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1400 °C.



**Figura 3.10** MEB-EDAX sobre granos de color gris del compuesto 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1400 °C.

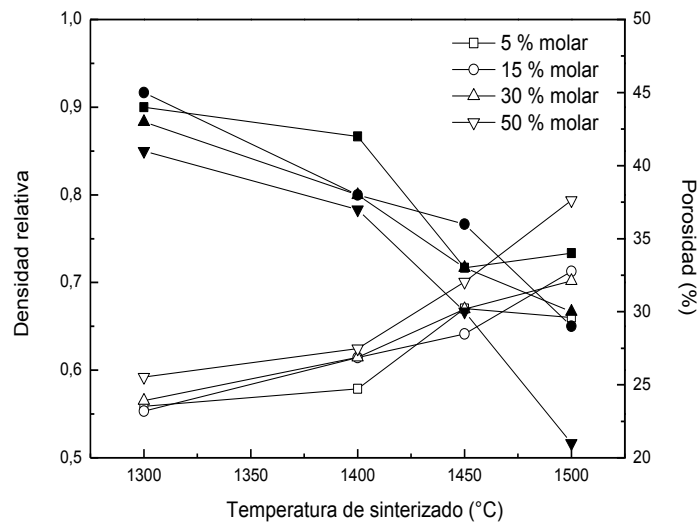
La estructura porosa puede observarse con mayor claridad en las imágenes obtenidas por MEB de la superficie de fractura, como se muestra en la figura 3.11



**Figura 3.11** MEB sobre superficie de fractura de los compositos: a) 5% molar y b) 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1400 °C.

### 3.7 Evolución del sinterizado en función del tratamiento térmico y del cambio de composición.

La densidad relativa que representa la razón entre la densidad aparente y la densidad real varió en un rango entre 0.55 y 0.8 en función de la composición y de la temperatura de sinterizado (figura 3.12). La evolución del tratamiento térmico determinó un incremento de la densidad relativa para todos los compositos. Si bien el comportamiento de la densidad relativa en función de la composición resultó de carácter aleatorio se encontraron algunas tendencias según la temperatura de sinterizado considerada. A 1300 °C el composito con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  (compuesto principalmente por  $CA_2$  y  $c$ - $ZrO_2$ ) presentó una densidad relativa de 0.6 superior a la del composito con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  (cuya fase principal es la  $m$ - $ZrO_2$ ) de 0.56. Esta diferencia puede deberse a una menor eficiencia de empaquetamiento entre los granos de  $m$ - $ZrO_2$  por efecto del incipiente tratamiento térmico. De hecho a 1400 °C ambos compositos presentan similar grado de densificación.



**Figura 3.12** Densidad relativa y porosidad de los compositos con 5 a 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1500 °C (los símbolos abiertos y cerrados corresponden a densidad y porosidad respectivamente)

En tanto por encima de 1400 °C se observó nuevamente una diferencia en la densidad relativa al comparar ambos extremos de composición, diferencia que se hizo más notoria a 1500 °C, alcanzando el composito con 50% molar una densidad relativa de 0.8 mientras que el composito con 5% molar presenta una densidad de 0.66. En este caso la diferencia puede atribuirse a la posible presencia de microgrietas en la fase  $m$ - $ZrO_2$  en los compositos con 5% molar como resultado de tensiones residuales permanentes luego del sinterizado y/o de

la ocurrencia de transformaciones martensíticas características de dicha fase (Hannink et al., 2000, Kriven et al., 1981). A la vez esto podría relacionarse con la reducción de la densidad relativa del composito con 5% molar observada entre 1450 y 1500 °C, comportamiento diferente al observado para los demás compositos en el mismo rango de temperatura. Además probablemente ocurra formación de fase líquida cuando la temperatura se aproxima a 1450 °C lo que produce una significativa contracción mejorando a la vez la densificación en los compositos con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ . Al evaluar la porosidad total de los distintos compositos (figura 3.12) se observó una reducción de la porosidad con la temperatura de sinterizado variando en total en un rango entre 45 y 21 %. Esta disminución resultó más acentuada entre 1400°C y 1500°C para todos los compositos, lo cual condice con el mayor grado de densificación encontrado en dicho rango. Los compositos con 5 % molar de CaO en  $ZrO_2$  (80% en volumen de m- $ZrO_2$ ) presentaron mayor porosidad en relación a los demás compositos para las distintas temperaturas de sinterizado. Para estos compositos en el rango entre 1400°C y 1500°C la porosidad varió entre 42% y 34% respectivamente. El composito 50 % molar (70% en volumen de  $CA_2$ ) presentó un descenso muy pronunciado de la porosidad en el mismo rango: de 37,5% a 20,6%.

### 3.8 Evaluación de las propiedades mecánicas de los compositos

#### 3.8.1 Evaluación del módulo de elasticidad en función del grado de densificación y de la composición de los compositos.

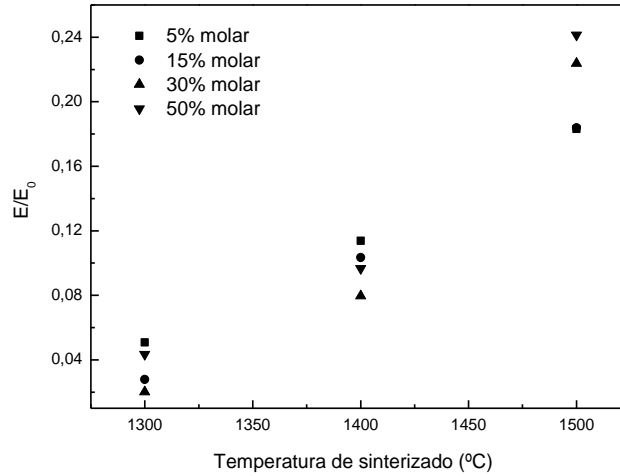
Se evaluó el módulo de elasticidad relativo de los compositos como el cociente entre el módulo de elasticidad  $E$  y el módulo de elasticidad a porosidad nula  $E_0$ . Para cada composito se estimó el valor del módulo de elasticidad a porosidad nula, ( $E_0$ ) considerando la regla de las fases a partir de la fracción en volumen y el valor del módulo de elasticidad a porosidad nula de cada fase ( $E_{of}$ ). Los valores de  $E_0$  para cada fase presente en los compositos se muestran en la tabla 3.2 (Nonnet et al., 2001; Obregón et al., 2011; Pabst et al., 2004).

**Tabla 3.2** Valores de  $E_0$  para las fases presentes en los cerámicos

	m- $ZrO_2$	c- $ZrO_2$	$CA_2$	$CaZrO_3$
$E_{of}$ (GPa)	200	218	124	231

El módulo de elasticidad a porosidad nula ( $E_0$ ) varió entre 153 y 192 GPa. El efecto de la temperatura de sinterizado sobre el módulo de elasticidad relativo ( $E/E_0$ ) para los compositos con 5, 15,30 y 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  se muestra en la figura 3.13. Como puede observarse en dicha figura  $E/E_0$  varió entre 0,02 y 0,24 en función de la composición y de la temperatura de sinterizado. Los bajos valores de este parámetro indican una fuerte incidencia de la porosidad en las propiedades elásticas de los compositos.

De hecho la temperatura de sinterizado tuvo un efecto notable sobre dicho parámetro, observándose para cada composición un incremento de  $E/E_0$  al evolucionar el tratamiento térmico entre 1300 y 1500 °C por efecto de la reducción de la porosidad.



**Figura 3.13.** Efecto de la temperatura de sinterizado en el módulo de elasticidad relativo  $E/E_0$  de los compositos con distinto contenido de CaO.

En tal sentido los compositos con contenidos de 5 a 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  mostraron un aumento lineal del módulo elástico relativo con la temperatura de sinterizado. Para el cerámico 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  el módulo de elasticidad varió entre 10 GPa para 1300°C y 35 GPa para 1500°C. El aumento resultó más pronunciado para el composito 50% molar debido al notable incremento de  $E$  desde 15 GPa a 1400°C hasta 37 GPa a 1500°C atribuido a la reducción de la porosidad observada en dicho rango.

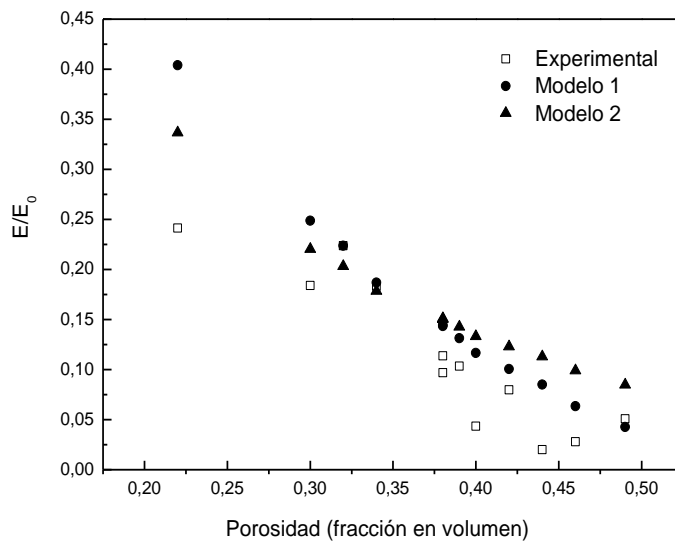
En la figura 3.14 se muestra el efecto de la porosidad en el módulo de elasticidad relativo de los diferentes compositos a partir de los  $E$  obtenidos experimentalmente y los  $E$  evaluados a partir de dos modelos teóricos.

El módulo de elasticidad teórico para cada cerámico se estimó utilizando dos modelos empíricos que establecen una relación no lineal del módulo de elasticidad ( $E$ ) con  $E_0$  y la fracción volumétrica de poros ( $P$ )

$$E = E_0 \left[ 1 - \frac{P}{0,652} \right]^{2,23} \quad (3.3)$$

$$E = E_0 e^{-5P} \quad (3.4)$$

Los modelos propuestos por las ecuaciones (3.3) (Phani y Niyogui, 1987) y (3.4) (Spriggs, 1961) (referidos en el gráfico 3.14 como modelos 1 y 2 respectivamente) son aplicables en microestructuras granulares donde la porosidad es considerada como el espacio vacío existente entre las partículas cerámicas superpuestas (porosidad intergranular). La ecuación 3.4 es más general y predice una caída exponencial del módulo elástico con la porosidad



**Figura 3.14.** Efecto de la porosidad en el módulo elástico relativo de los compositos sinterizados a 1400 y 1500 °C.

Ambos modelos presentaron un ajuste razonable de los datos experimentales en el rango de porosidad considerado (20-45%).

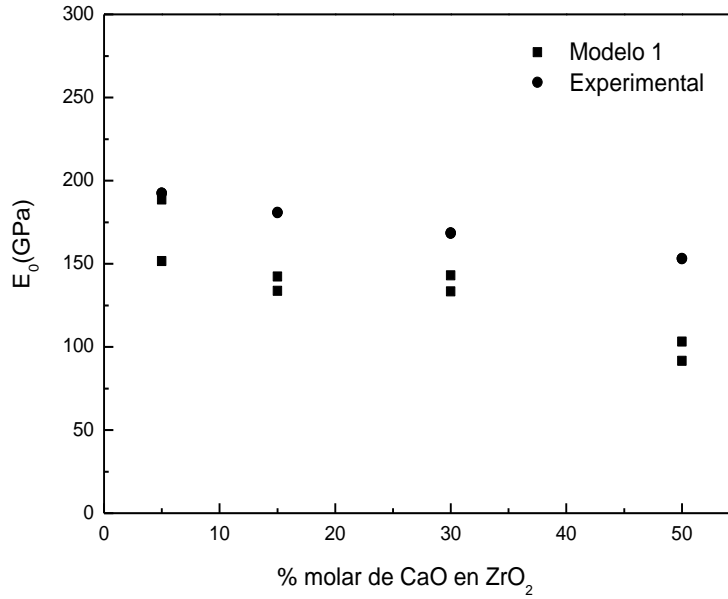
La mayor desviación entre el módulo elástico relativo experimental y teórico se observó para los compositos sinterizados a 1300°C, debido a que a esta temperatura el sinterizado es incipiente.

En este caso las partículas comienzan a unirse entre sí formando cuellos resultando una estructura de porosidad relativamente alta y con poros interconectados.

El efecto de la composición sobre el módulo elástico puede interpretarse al evaluar la dependencia entre el módulo de elasticidad a porosidad nula  $E_0$  (el estimado por la regla de las fases y el calculado aplicando la ecuación 3.3: modelo 1) con el contenido de CaO en  $ZrO_2$  como se muestra en la figura 3.15.

En ambos casos  $E_0$  disminuye con el incremento en el porcentaje de CaO en  $ZrO_2$ .

Este comportamiento es reproducido por el  $E_0$  teórico calculado a partir de la ecuación 3.4 (que se eligió por presentar un ajuste más preciso) para los compositos sinterizados a 1400°C y 1500°C.



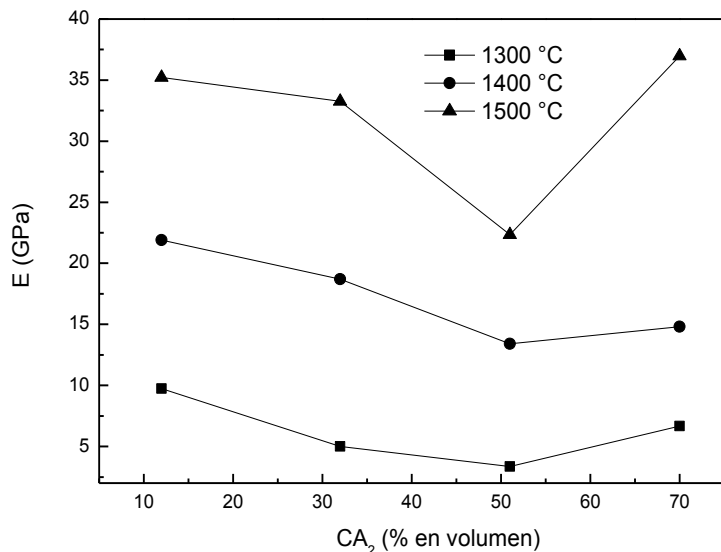
**Figura 3.15.** Efecto del contenido de CaO en  $ZrO_2$  sobre el módulo elástico a porosidad nula  $E_0$  de los compositos.

El composito con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$ , que consiste en 80% en volumen de m- $ZrO_2$ , presentó un  $E_0$  de 192 GPa, en tanto el composito 50 % molar, con 70% en volumen de  $CA_2$  (fase de menor  $E_0$  según la tabla 3.2) presentó un  $E_0$  de 153 GPa. Así la diferencia de E entre los compositos 5 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1400°C (22 y 15 GPa respectivamente) con similar porosidad (38%) se explica por la diferente composición (predominio de m- $ZrO_2$  y  $CA_2$  respectivamente).

Sin embargo en el caso de los compositos 5 y 50% molar sinterizados a 1500°C fue notable el efecto de la porosidad: ambos compositos presentaron valores similares de E (35 y 37 respectivamente) debido a la baja porosidad relativa del cerámico 50% molar (20,6 % frente a 34% correspondiente al cerámico 5% molar). A la vez el análisis previo se hace evidente al representar el módulo de elasticidad dinámico (E) en función del porcentaje en volumen de  $CA_2$  para los compositos sinterizados entre 1300 y 1500 °C (figura 3.16).

A las distintas temperaturas de sinterizado se observó una disminución gradual del módulo de elasticidad dinámico al incrementarse el contenido en volumen de  $CA_2$  entre 10 y 50 % (equivalente a las composiciones con 5,15 y 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$ ).





**Figura 3.16.** Efecto del contenido de CaO en  $ZrO_2$  sobre el módulo elástico de los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1500 °C

En tanto el módulo de elasticidad resultó comparable para los compositos con 50 y 70% en volumen de  $CA_2$  (30 y 50 % molar) sinterizados a 1300 °C y 1400 °C, considerando cada temperatura independientemente.

A 1500 °C se observó en particular que el composito con mínimo contenido de  $CA_2$  (10% en volumen de  $CA_2$  o 5% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) presentó un módulo elástico comparable al del composito con mayor contenido de  $CA_2$  (70 % en volumen de  $CA_2$  o 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$ ), es decir el módulo elástico en este caso resultó independiente del contenido de  $CA_2$ . Este comportamiento, como se explicó anteriormente, se debe a la fuerte reducción de la porosidad determinada en el composito 50% molar sinterizado a 1500 °C que actuó contrarrestando el efecto del alto contenido de  $CA_2$  en las propiedades elásticas del material.

### 3.8.2 Resistencia a la compresión

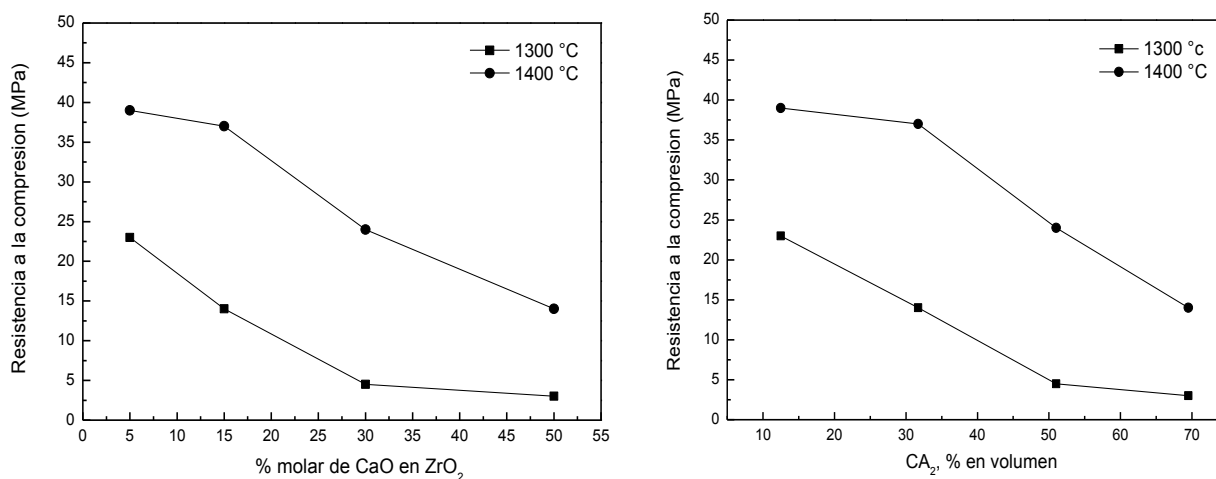
Los cerámicos porosos deben cumplir ciertas especificaciones que optimizen su funcionalidad en aplicaciones estructurales, principalmente propiedades mecánicas y térmicas, que se hallan intrínsecamente relacionadas a la microestructura y fundamentalmente a la porosidad (Bailey y Hill, 1970).

La resistencia a la compresión es una de las propiedades mecánicas de común referencia en la literatura para caracterizar el comportamiento de dichos cerámicos (Amorós et al., 2008; Darvel, 1990; Fahad, 1996; Marion y Johnstone, 1977; Ryshkewitch, 1953). En la figura 3.17 se muestra la resistencia a la compresión (RC) de los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C, en función del porcentaje molar de CaO en  $ZrO_2$  y del contenido en porcentaje en volumen de

CA<sub>2</sub>. En general se observó una clara influencia de la temperatura de sinterizado y de la composición sobre la resistencia a la compresión que varió en un rango aproximado entre 3 y 40 MPa. Estos valores de RC se encontraron en un rango comparable en relación con cerámicos basados en  $ZrO_2$  estabilizada con Ytria (YSZ) obtenidos por gel casting sinterizados entre 1350 y 1550 °C, con porosidades entre 65 y 77% y tamaño de poro comprendido entre 0,73 y 1,82  $\mu m$ , cuya RC resultó entre 3 y 27 MPa (Hu y Wang, 2010).

Como se observa en la figura 3.17 la evolución del tratamiento térmico derivó en un incremento significativo de la RC para los distintos compositos por efecto de la reducción de la porosidad. A la vez se observó en general un incremento de la RC al disminuir el contenido de cemento de los compositos.

Así la máxima RC de aproximadamente 40 MPa la presentaron los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar) sinterizados a 1400 °C.



**Figura 3.17.** Efecto del contenido de CaO en  $ZrO_2$  y del porcentaje en volumen de CA<sub>2</sub> sobre la resistencia a la compresión de los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

En tanto en los compositos 30 y 50% molar sinterizados a 1300 °C el alto contenido de cemento y el grado de sinterizado incipiente derivó en una RC muy baja de 3 MPa. Asimismo la similitud de RC, que resultó de aproximadamente 24 MPa, entre el composito 5% molar sinterizado a 1300 °C y 30% molar sinterizado a 1400 °C cuyas porosidades se encontraron en un orden del 44 y 38% respectivamente, indica claramente el efecto combinado de la composición y de la porosidad sobre dicha propiedad. Este mismo efecto se evidenció en la similar RC de 14 MPa correspondiente a los compositos 15 y 50 % molar sinterizados a 1300 y 1400 °C respectivamente siendo sus porosidades de 45 y 37%.

A la vez el efecto mencionado del contenido de cemento sobre la RC se refleja claramente en la figura mencionada, donde se representa también dicha propiedad en función del contenido de CA<sub>2</sub>.

### 3.9 Conclusiones parciales

- Se obtuvieron por sinterizado a presión normal compositos del sistema  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$  (ZCA) a partir de mezclas de m- $ZrO_2$  ( $d_{50}=13\mu m$ ) y cemento de alta alúmina conteniendo CaO, efectuando el tratamiento térmico entre 1300 y 1500 °C. Las fases presentes (m- $ZrO_2$ ,  $CA_2$ , c- $ZrO_2$ ,  $CaZrO_3$ ) en distinta cantidad según la composición y temperatura de sinterizado, se correspondieron con las fases presentes en el diagrama de fases de equilibrio del sistema ZCA propuesto por Muromura e Hinatsu en 1986.
- La formación de fase cúbica (zirconia estabilizada) constituyó la reacción principal del sistema y presentó una fuerte dependencia con el contenido de cemento y la temperatura de sinterizado. En tal sentido el porcentaje relativo de dicha fase resultó apreciable a partir de la composición con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  efectuando el sinterizado a 1400 °C. En el composito con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  el elevado contenido de CaO determinó un grado de estabilización prácticamente total (del 90%) inclusive a 1300 °C.
- Estos compositos presentaron una porosidad total entre 30 y 45% dependiente de la temperatura de sinterizado y una elevada porosidad abierta encontrándose en una etapa intermedia de sinterizado a partir de 1400 °C.
- En cuanto a las propiedades elásticas de los compositos en las condiciones evaluadas se observó un fuerte efecto de la porosidad. En tal sentido el parámetro ( $E/E_0$ ) disminuyó con el incremento de la porosidad y presentó valores bajos al presentar los compositos porosidades relativamente altas. A la vez el aumento del contenido de cemento ( $CA_2$ ) derivó en un leve desmejoramiento de las propiedades elásticas de los compositos, por constituir la fase de menor  $E_0$ .
- Se determinó una marcada influencia del tratamiento térmico y del contenido de cemento ( $CA_2$ ) sobre la resistencia mecánica. En tal sentido la máxima RC de aproximadamente 40 MPa la presentaron los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar) sinterizados a 1400 °C.

### 3.10 Referencias

- Agli G. D., Mascolo G., Low temperature hydrothermal synthesis of  $ZrO_2$ -CaO solid solutions, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) pp. 661-665.
- Amorós J. L., Cantavella V., Jarque J. C., Felú C., Green strength testing of presses compacts: An analysis of the different methods, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) pp. 701-710.
- Bailey J.E., Hill N. A., The effect of porosity and microstructure on the mechanical properties of ceramics, *Brit. Ceram. Soc.* 15 (1970) pp. 15-35.
- Berezhnoi S., Kordyuk R.A., Melting Diagram of the system CaO- $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ , *Dokl. Akad. Nauk USSR* 10 (1963) pp. 1334.
- Darvel B.W., Review uniaxial compression tests and the validity of indirect tensile strength, *J. Mat. Sci.* 25 (1990) pp. 757-780.
- Durrani S.K., Akhtar J., Ahmad M., Hussain M.A., Synthesis and characterization of low density calcia stabilized zirconia ceramic for high temperature furnace application, *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006) pp. 324-328.
- Evans A.G., Heuer A.H., Review transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields, *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (1980) pp. 241-248.
- Fahad M.K., Stresses and failure in the diametral compression test. *J. Mat. Sci.* 31 (1996) pp. 3723-3729.
- Frey F., Boysen H., Vogt T., Neutron powder investigation of the monoclinic to tetragonal phase transformation in undoped zirconia, *Acta. Cryst.* 46 (1990) pp. 724.
- Garvie R., Nicholson P.S., Phase analysis in zirconia systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) pp. 303-305.
- Haberko K., Pyda W., Preparation of Ca- stabilized zirconia micropowders by hydrothermal method, *Science and Technology of Zirconia II, Adv. Ceram.* 12 (1984) pp. 774-783.
- Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C., Transformation toughening in zirconia containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) pp. 461-487
- Hellmann J. R., Stubican V. S., Stable and Metastable Phase Relations in the System  $ZrO_2$ -CaO, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) pp. 260-264.
- Hu L.F., Wang C.A., Effect of sintering temperature on compressive strength of porous yttria-stabilized zirconia ceramics, *Ceram. Int.* 36 (2010) pp. 1697-1701.
- Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlman D. R., Introduction to ceramics, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons (1976) pp. 420-423.
- Kriven W.M., Frase W.L., Kennedy S.W., Science and Technology of zirconia, *Am. Ceram. Soc. Columbus (OH)* (1981) pp. 82.

- Lamas D.G., Lascalea G.E., Juárez R.E., Bianchetti M.F., Fernández de Rapp M.E., Walsøe de Reza N.E., Mecanismos de retención de la fase tetragonal en polvos nanocristalinos de  $ZrO_2$ , CONAMET/SAM-SIMPOSIO MATERIA (2002) pp. 659-664.
- Lee W.E., Vieira W., Zhang S., Arari K G., Sarpoolaky H., Parr C., Castable refractory concretes, *Inter. Mater. Rev* 46 (2001) pp. 145-167.
- Leger J. M., Tomaszewski P.E., Atouf A., Pereira A.S., Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure, *Phys. Rev.* 47 (1993) pp. 14075-14083.
- Marion R. H., Johnstone J. K., A parametric study of the diametral compression test for ceramics, *Am. Ceram. Bull*, 56 (1977) pp. 998-1002.
- Muromura T., Hinatsu Y., Phase relation of ternary system  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$ , *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) pp. 61-67.
- Michel D., Faudot F., Gaffet E., Mazerolles L., Stabilized zirconias prepared by mechanical alloying, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) pp. 2884-2888.
- Nonnet E., Lequeux N., Boch P., Colston S.L., Barnes P., In Situ X-ray Diffraction and Young's Modulus Measurement during Heat Treatment of High-Alumina Cement Castables, *J. Am. Ceram. Soc* 84 (2001) pp. 583-587.
- Obregón A., Rodríguez-Galicia J. L., López-Cuevas J., Pena P., Baudín C., MgO-CaZrO<sub>3</sub>-based refractories for cement kilns, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) pp. 61-74.
- Pabst W., Gregorová E., Tichá G., Tynora E., "Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics. Part 4. Tensile Modulus of porous Alumina and Zirconia Ceramics", *Ceramics- Silikáty. Res.* 48 (2004) pp.165-174.
- Phani K.K., Niyogi S.K., Young's Modulus of Porous Brittle Solids, *J.Amer.Ceram.Soc* 70 (1987) pp. 362-366.
- Ryshkewitch E, Compression strength of porous sintered alumina and zirconia, *J. Am. Ceram. Soc* 36 (1953) pp. 65-68.
- Spriggs R.M., Expression of effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractories materials, *J. Amer. Ceram. Soc.* 44 (1961) pp.628.
- Stubican V. S., Corman G. S., Hellmann J.R., Senft G., Phase relationships in some  $ZrO_2$  systems, *Adv. Ceram, Science and Technology of Zirconia II* 12 (1984) pp. 96-106.
- Tian X., Xiao T., Yang C., Zhou Z., Ke H., Synthesis of crystalline ordered mesoporous CaO-ZrO<sub>2</sub> solid solution as a promising solid base, *Mat. Chem. Phys.* 124 (2010) pp. 744-747.

## **CAPÍTULO 4**

### **CARACTERIZACIÓN FLUIDODINÁMICA DE LOS COMPOSITOS ZC**

#### **4.1 Introducción**

En el presente apartado se evalúa una propiedad fundamental en cuanto a la aptitud filtrante del material: la permeabilidad. El análisis se centró en la evaluación de la dependencia de dicho parámetro de flujo con variables relacionadas al procesamiento del material como lo son la temperatura de sinterizado, la composición, la porosidad y la distribución y tamaño medio de poro, partiendo de su determinación experimental y luego teórica. En la literatura la permeabilidad se representa a través de constantes o coeficientes derivadas de ecuaciones semiempíricas. Las ecuaciones de Darcy y Forchheimer que se describen a continuación son las más comúnmente utilizadas en la determinación de los coeficientes de permeabilidad considerando el flujo de fluido a través de un medio poroso granular (Innocentini et al., 1999; Isobe et al., 2007; Moreira et al., 2004; Vasconcelos 1997) según las condiciones de flujo del sistema en estudio. En lo que concierne a la evaluación teórica de la permeabilidad se aplicó la ecuación de Ergun, de común referencia en la literatura, expresión que se basa en una relación no lineal entre la permeabilidad y parámetros texturales como la porosidad y el tamaño de partícula (Bird et al., 1973; Ergun, 1952). En otro aspecto cabe aclarar que no existe información en la literatura respecto de filtros de la composición evaluada en la presente tesis (mezclas de cemento de alta alúmina y  $m-ZrO_2$ ). En general se han desarrollado hasta la actualidad filtros de  $Al_2O_3-ZrO_2$  de alta porosidad en forma de espuma cerámica o de membranas (Acchar et al., 2008; Ferguson et al., 2001; Shojai y Mantyla, 2001; Shqau et al., 2006; Wang et al., 2000; Yang et al., 1998; Zhang et al., 2005) considerando las óptimas propiedades de ambos componentes frente a ambientes corrosivos típicos de procesos de filtración de gases a altas temperaturas, además de su alta resistencia mecánica. A la vez Suzuki et al, en 2001 reportaron el desarrollo de filtros porosos a partir de compositos de  $CaAl_4O_7$  o  $CA_2$  (fase presente en los compositos estudiados en esta tesis) con 50% molar de  $CaZrO_3$ , destacando la aptitud de dichos filtros frente al fenómeno de choque térmico.

#### **4.1.2 Ley de Forchheimer**

La ecuación de Forchheimer describe de un modo general los principales factores que determinan la permeabilidad de un fluido que pasa a través de un medio poroso y por lo tanto puede aplicarse en un amplio rango de velocidades de flujo a través de diferentes medios porosos (Du Plessis, 1991; Innocentini et al., 1999).

Los efectos cinéticos considerados en esta ecuación, originados por la inercia y turbulencia a altas velocidades de flujo, devienen en una relación parabólica entre el caudal y la caída de presión que se ha verificado extensivamente de forma experimental (Philipse y Schram, 1991).

Para fluidos incompresibles la ecuación de Forchheimer es representada por la ecuación 4.1:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (4.1)$$

donde  $\Delta P / L$  representa la caída de presión a través de la longitud del medio poroso.

$\mu$  es la viscosidad del fluido.

$v_s$  representa el flujo volumétrico ( $Q$ ) por el total de área ( $A$ ), transversal al flujo.

$k_1$  es la constante de permeabilidad viscosa o darciana.

$\rho$  es la densidad del fluido que atraviesa el medio poroso.

$k_2$  es la constante de permeabilidad inercial o no-darciana.

Similarmente para gases (fluido compresible) esta ecuación se convierte en:

$$\frac{P_i^2 - P_0^2}{2PL} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (4.2)$$

donde  $P_i$  y  $P_0$  son respectivamente los valores absolutos de presión medidos a la entrada y a la salida del medio poroso.

En la ecuación de Forchheimer el primer término representa los efectos viscosos de interacción fluido-sólido y el segundo término representa los efectos cinéticos. Su utilización en materiales refractarios se restringe a la evaluación de la permeabilidad de estructuras altamente porosas, como son los filtros cerámicos.

No se ha mencionado el uso de esta ecuación en concretos u otros materiales de baja porosidad, debido a que el flujo a través de ellos es muy lento y entonces se considera representativa de la permeabilidad la ley de Darcy.

### 4.1.3 Ley de Darcy

La ecuación de Darcy fue la primera relación empírica desarrollada a fin de cuantificar la resistencia al flujo a bajas velocidades a través de un medio poroso, granular y homogéneo, siempre considerando que el medio poroso no es alterado físicamente por el paso del fluido (Innocentini et al., 1999; Sheidegger, 1974). Esta expresión es de frecuente referencia en la literatura y en general se aplica para evaluar la permeabilidad de concretos refractarios de baja porosidad.

A bajas velocidades de flujo y en régimen laminar, la velocidad de un fluido a través de un medio poroso resulta proporcional al gradiente de presión, e inversamente proporcional a la viscosidad del fluido; es decir, la caída de presión en estas condiciones se asocia solamente a efectos viscosos.

Esta ecuación propone así una dependencia lineal entre la caída de presión y la velocidad del fluido a través del medio poroso, sin considerar la contribución de la densidad del fluido en la caída de presión:

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (4.3)$$

donde  $-\frac{dP}{dx}$  es el gradiente de presión a través de la dirección de flujo

$\mu$  es la viscosidad del fluido

$v_s$  representa el flujo volumétrico ( $Q$ ) por el total de área ( $A$ ), transversal al flujo.

$k_1$  es la constante de permeabilidad.

Integrando la ecuación 4.1 para fluidos incompresibles a lo largo de una longitud de medio poroso ( $L$ ) se tiene la relación 4.4

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{P_i - P_0}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (4.4)$$

donde  $P_i$  y  $P_0$  son respectivamente los valores absolutos de presión medidos a la entrada y a la salida del medio poroso.

Para fluidos compresibles (gases) la ecuación (4.3) se integra considerando gas ideal:

$$\frac{P_i^2 - P_0^2}{2PL} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (4.5)$$

donde  $P$  es la presión a la cual se evalúan la velocidad y viscosidad del gas.

La importancia de esta ecuación reside en que es simple y separa las influencias del fluido ( $\mu$ ), escurrimiento ( $v_s$ ) y medio poroso ( $L$  y  $k_1$ ).

Sin embargo, como se indicó anteriormente, la validez de esta ecuación está limitada a condiciones de flujo laminar y bajas velocidades de flujo, dado que en régimen turbulento (altas velocidades) el gradiente de presión aumenta a una razón mayor que el flujo y deja de existir una dependencia lineal entre ambos, tal como se representa en la ecuación de Forchheimer. De hecho, la ecuación de Darcy resulta de desprestigiar la contribución del segundo término de la ecuación de Forchheimer, es decir, se obtiene al eliminar el término cuadrático de la ecuación 4.2. En otras palabras, la ecuación de Darcy no presenta buenos resultados con los aumentos de velocidad del fluido, pues sobreestima la permeabilidad en este rango al no considerar los efectos cinéticos e inerciales sobre la caída de presión. Por esta razón, la ley de Darcy es aplicable en un rango acotado de bajas velocidades característico de flujo laminar.



#### 4.1.4 Criterio para la comparación de las ecuaciones de Darcy y Forchheimer

Un criterio para la validación de la influencia de la densidad del fluido sobre la caída de presión es obtenido a través de un grupo adimensional llamado número de Forchheimer  $F_0$ :

$$F_0 = \frac{\rho v_s}{\mu} \left( \frac{k_1}{k_2} \right) \quad (4.6)$$

El parámetro  $F_0$  representa la razón entre fuerzas inerciales (cinéticas) y las fuerzas viscosas sobre la caída de presión del fluido (Ruth y Ma, 1992).

El desvío en relación a la ecuación de Darcy puede ser cuantificado a través del número de Forchheimer, que es más significativo con el aumento de la velocidad del fluido. Un incremento en  $F_0$  causado por un incremento en la velocidad del fluido, da una alta desviación. El número de Forchheimer resulta en esencia similar al número de Reynolds, para el cual la dimensión característica es el diámetro de poro de la estructura (Seguin et al., 1998; Zeng y Grigg, 2006).

$$Re_{poro} = \frac{\rho v_s d_{poro}}{\mu} \quad (4.7)$$

Es importante destacar que no es la velocidad del fluido en sí la que determina la linealidad de la ecuación de Forchheimer, más si es  $Re_{poro}$  en escala microscópica o el parámetro  $F_0$  en escala macroscópica. La sustitución de  $F_0$  en la ecuación de Forchheimer resulta en:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s (1 + F_0) \quad (4.8)$$

El desvío de la ecuación de Darcy en relación a Forchheimer puede entonces ser definido como:

$$Desvio(\%) = 100 \frac{F_0}{1 + F_0} \quad (4.9)$$

Así para  $F_0 < 1$ , son predominantes los efectos viscosos y la ecuación de Forchheimer se reduce a la ecuación de Darcy. Por otro lado para  $F_0 = 1$  en la ecuación anterior se observa que la caída de presión calculada por Darcy será la mitad de la que estima Forchheimer. El desvío de ambas ecuaciones será nulo cuando  $F_0 = 0$ , lo cual ocurrirá en la práctica cuando la velocidad del fluido sea cero. Una desviación del 100% ocurrirá a velocidades tendiendo a infinito del fluido. Si se determina un límite para la desviación aceptada (se fija el valor de  $F_0$ )

se puede conocer el valor de velocidad del fluido por encima del cual no se puede aplicar la ley de Darcy.

Para cerámicos celulares la aplicación de la ecuación de Forchheimer y la validación de la ley de Darcy para evaluar las constantes de permeabilidad fue extensamente estudiado por Innocentini et al. Más recientemente investigaciones en espumas cerámicas verificaron que las constantes de permeabilidad  $k_1$  y  $k_2$  pueden evaluarse también usando la ecuación de Forchheimer. Ambas constantes se relacionan con el tamaño de poro y la porosidad (Berti et al., 2011; Innocentini et al., 2010; Ortega et al., 2003). Por ejemplo espumas de hidroxiapatita de alta porosidad con un tamaño medio de celda de 517-603  $\mu m$  mostraron alta permeabilidad del orden entre  $0.4$ - $3.24 \cdot 10^{-9}$  y  $3$ - $175 \cdot 10^{-6} m^2$  respectivamente (Innocentini et al., 2010). Contrariamente membranas de zirconia con poros en un rango submicrométrico exhibieron valores de permeabilidad frente al aire tan bajos como  $1.5 \cdot 10^{-19} m^2$  (Larbot et al., 1989).

En la tabla 4.1 se presentan los valores de las constantes de permeabilidad darciana ( $k_{1(d)}$ ) y de forchheimer ( $k_{1(f)}$  y  $k_{2(f)}$ ) de distintos materiales aplicados como filtros en función de los principales parámetros estructurales:

**Tabla 4.1** Permeabilidad de filtros cerámicos de interés industrial

Aplicación	Fluido permeante	Propiedades del medio poroso		
		Porosidad (%)	Diámetro de poro ( $\mu m$ )	Constante de permeabilidad
<sup>(1)</sup> Filtro refractario para filtración de metales	Agua ( $T=27^\circ C$ )	85	2,14	$K_{1(d)} = 3.42 \cdot 10^{-9} m^2$ $K_{1(f)} = 23.6 \cdot 10^{-9} m^2$ $K_{2(f)} = 1.85 \cdot 10^{-3} m$
<sup>(2)</sup> Hormigón refractario de alta alúmina(industria del acero)	Aire ( $T= 25^\circ C$ )	12.8 (abierta)	11	$K_{1(d)} = 5.22 \cdot 10^{-17} m^2$ $K_{1(f)} = 7.36 \cdot 10^{-17} m^2$ $K_{2(f)} = 1.73 \cdot 10^{-15} m$
<sup>(3)</sup> Filtro de espuma acuosa a base de alúmina para gases a altas temperaturas	Argón ( $T= 800^\circ C$ , $P= 8$ bar)	75.7 (abierta)	100	$K_{1(f)} = 1.05 \cdot 10^{-11} m^2$ $K_{2(f)} = 1.83 \cdot 10^{-7} m$
<sup>(4)</sup> Espuma cerámica de $Al_2O_3/ZrO_2$	Aire ( $T= 25$ - $30^\circ C$ )	83	1-2	$K_{1(f)} = 9.41 \cdot 10^{-7} m^2$ $K_{2(f)} = 6.18 \cdot 10^{-3} m$
<sup>(5)</sup> Espuma cerámica (HA) y metálica (Ti)	Argón ( $T= 25^\circ C$ )	72-81	325-473	$K_{1(d)} = 0.4$ - $3.24 \cdot 10^{-9} m^2$ $K_{2(f)} = 3.11$ - $175.8 \cdot 10^{-6} m$

#### 4.1.5 Estimación teórica de la permeabilidad

La ecuación propuesta por Ergun es la más ampliamente utilizada entre todas las correlaciones propuestas para describir las características de flujo a través del medio poroso (Ergun, 1952; Macdonald et al., 1979; Moreira y Coury, 2004). Esta ecuación deriva del flujo a través de lechos granulares siendo su expresión general:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu v}{d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho v^2}{d_p} \quad (4.10)$$

La permeabilidad puede evaluarse de forma teórica a partir de esta ecuación, como puede verse claramente al compararla con la ecuación de Forchheimer (ecuación 4.1) descrita en la sección anterior, siendo las constantes de permeabilidad representadas por las ecuaciones siguientes:

$$k_1 = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{150(1-\varepsilon)^2} \quad (4.11)$$

$$k_2 = \frac{\varepsilon^3 d_p}{1.75(1-\varepsilon)} \quad (4.12)$$

donde  $\varepsilon$  es la porosidad (fracción de volumen de poros) y  $d_p$  es el diámetro equivalente de partícula del medio poroso [m]. Este diámetro se determina a partir de la definición de radio hidráulico para partículas esféricas que conforman el lecho poroso:

$$d_p = 1,5 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} d_c \quad (4.13)$$

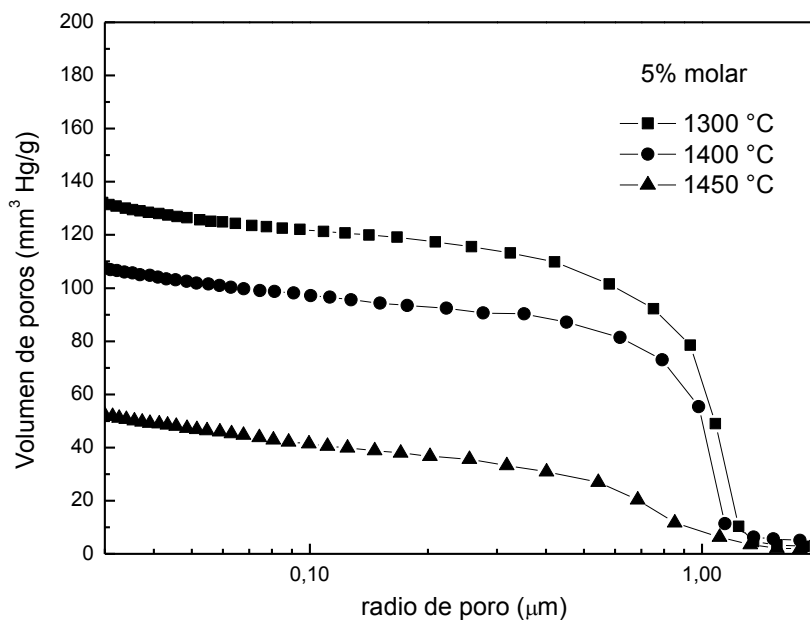
donde  $d_c$  [m] es el diámetro medio de poros de la estructura. De este modo las constantes de permeabilidad darciana  $k_1$  y no-darciana  $k_2$  quedan expresadas en función del tamaño de partícula y de la porosidad, considerando medios granulares homogéneos no consolidados (colección de partículas sólidas en un

lecho empaquetado) considerándose flujo laminar para la constante darciana y flujo turbulento para la constante no-darciana (Bird, 1973). Por lo expuesto anteriormente, determinando la porosidad y el radio de poro a partir de porosimetría de mercurio resulta posible realizar un cálculo teórico de las constantes de permeabilidad darciana y no darciana.

## 4.2 Resultados y discusión

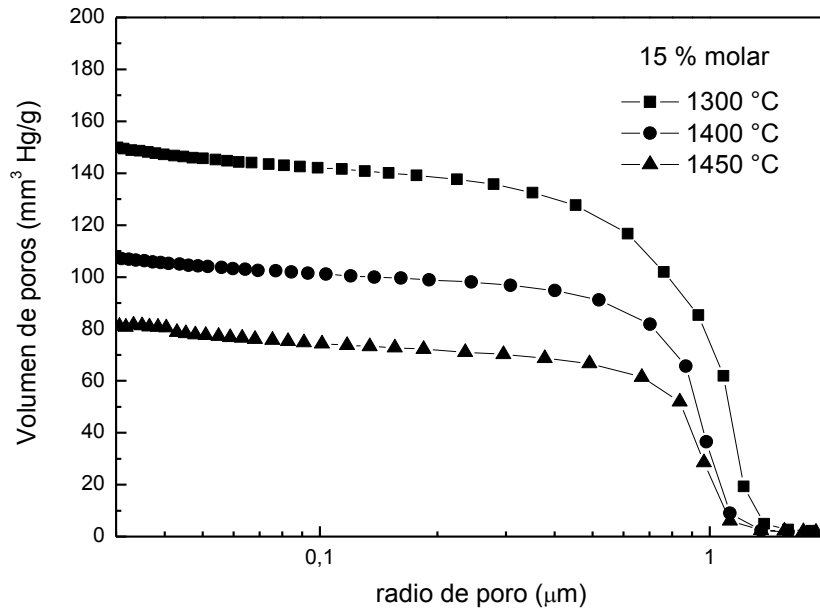
### 4.2.1 Características texturales: distribución de volumen y tamaño de poros.

En las figura 4.1 a 4.4 se muestran las curvas de distribución de volumen de poros obtenidas por porosimetría de mercurio para los compositos con 5, 15, 30 y 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1450 °C. El volumen de mercurio introducido (volumen de poros abiertos) varió entre 50 y 180  $mm^3/g$  en función de la composición y de la temperatura de sinterizado.

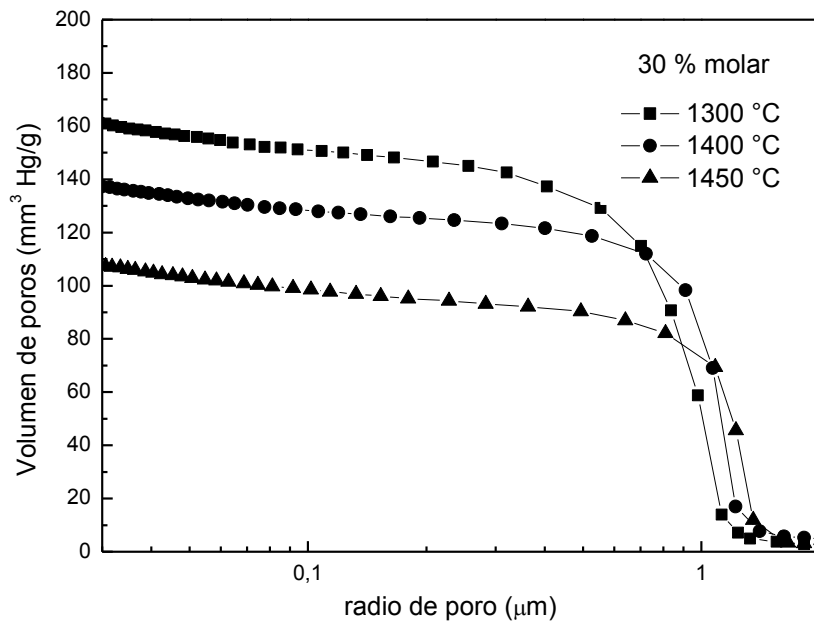


**Figura 4.1** Curvas de distribución de tamaños de poros para los compositos con 5 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1450 °C.

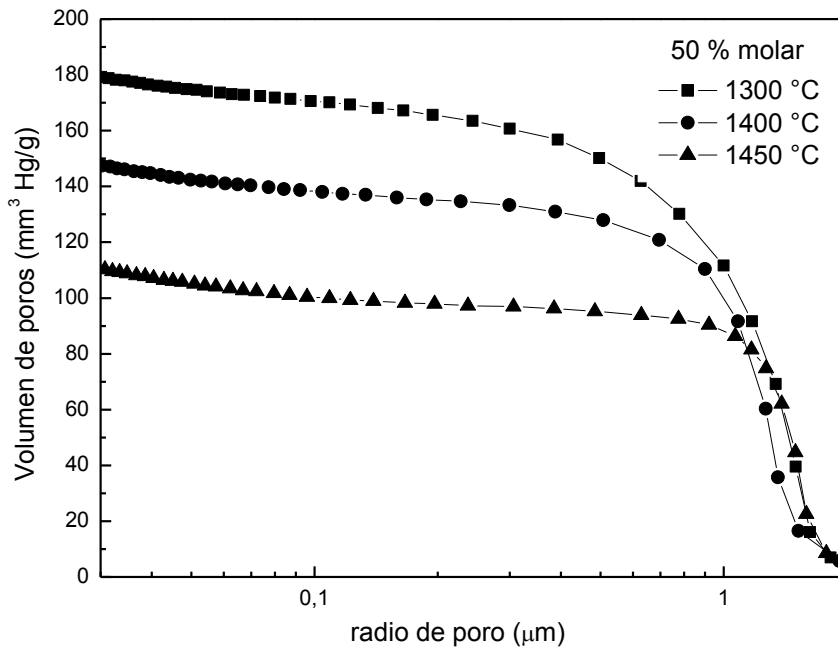
En general el volumen de poros para cada composito disminuyó con el incremento de la temperatura de sinterizado en el rango citado, y aumentó con el incremento del contenido de cemento de los compositos, como se discute más adelante. En cuanto a la distribución de tamaño de poros se observó en general una distribución monomodal resultando el tamaño medio de poro próximo a la unidad de micrón ( $1\mu m$ ).



**Figura 4.2** Curvas de distribución de tamaños de poros para los compositos con 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1450 °C.



**Figura 4.3** Curvas de distribución de tamaños de poros para los compositos con 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1450 °C.



**Figura 4.4** Curvas de distribución de tamaños de poros para los compositos con 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1450 °C.

A la vez para los compositos de bajo cemento (5 y 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$ ) se observó un estrechamiento de la distribución de tamaño de poros hacia tamaño de poros menores al evolucionar el tratamiento térmico entre 1300 y 1450 °C.

Este efecto se manifestó de manera acentuada en el composito con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1450 °C.

En cambio para los compositos de mayor contenido de cemento (30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) el efecto fue distinto. De hecho en los compositos 30 % molar la distribución de tamaño de poros se amplió hacia mayores tamaños de poros al evolucionar el tratamiento térmico en el rango citado.

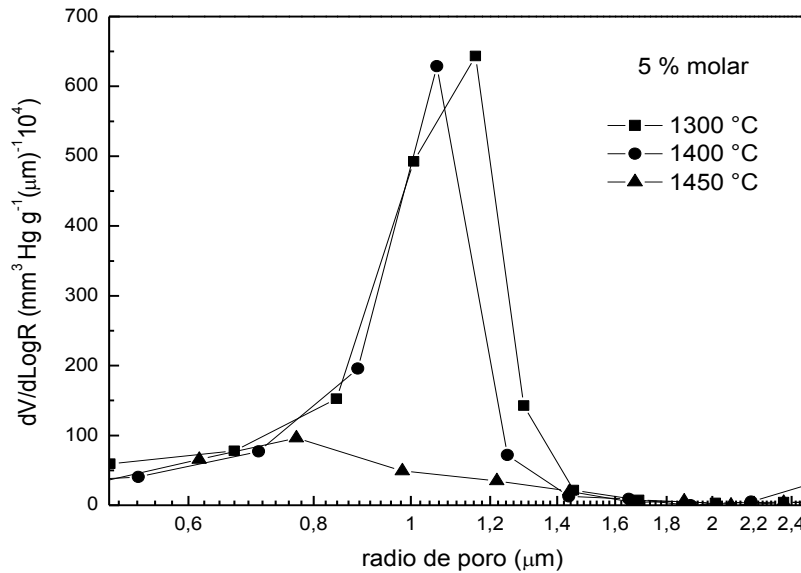
En tanto en los compositos 50 % molar la distribución de tamaño de poros fue de similar amplitud a 1300 y 1450 °C y más estrecha a 1400 °C.

A partir del análisis previo se deduce la clara influencia de la composición de los distintos compositos sobre el estrechamiento o ensanchamiento de la distribución de tamaño de poros, como puede observarse con mayor claridad en las figuras 4.5 a 4.8 en las que se representan las curvas diferenciales de distribución de tamaño de poros en función de la evolución del tratamiento térmico para cada composito.

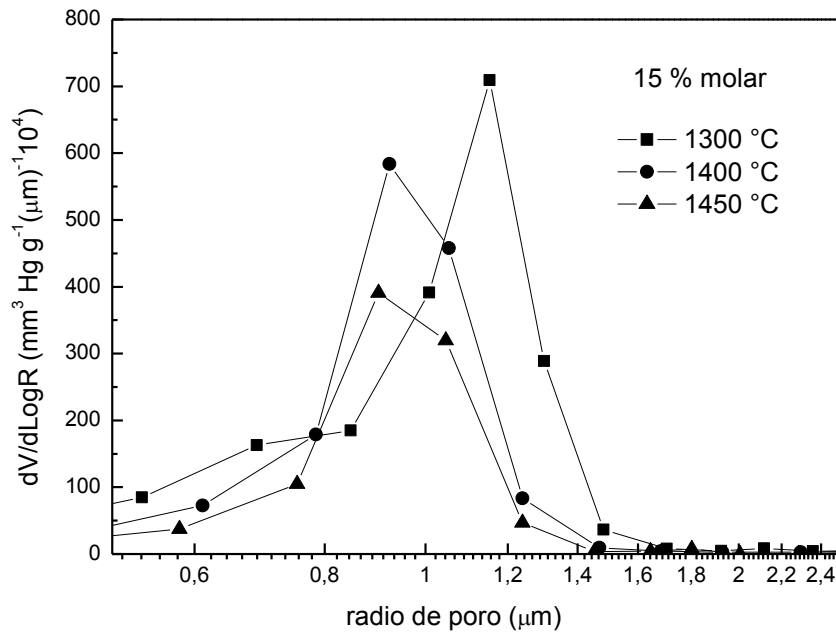
En cada curva el punto máximo representa el tamaño de poro más frecuente para cada composito expresado como radio de poro.

Este parámetro no sólo resulta fundamental en la interpretación de los resultados experimentales de permeabilidad, sino que se precisa para la evaluación teórica de la misma, como se discutió anteriormente en la sección 4.1.5.

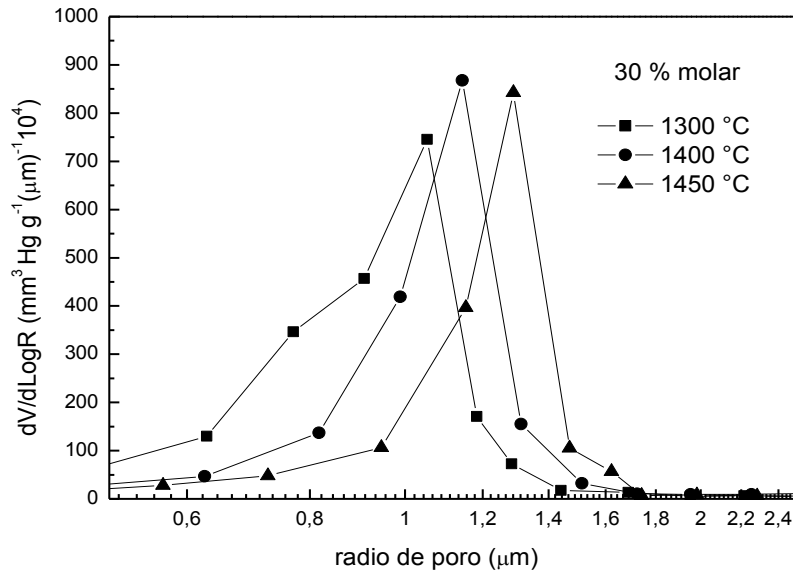
A la vez el tipo de flujo a través del medio poroso resulta directamente definido por dicho parámetro.



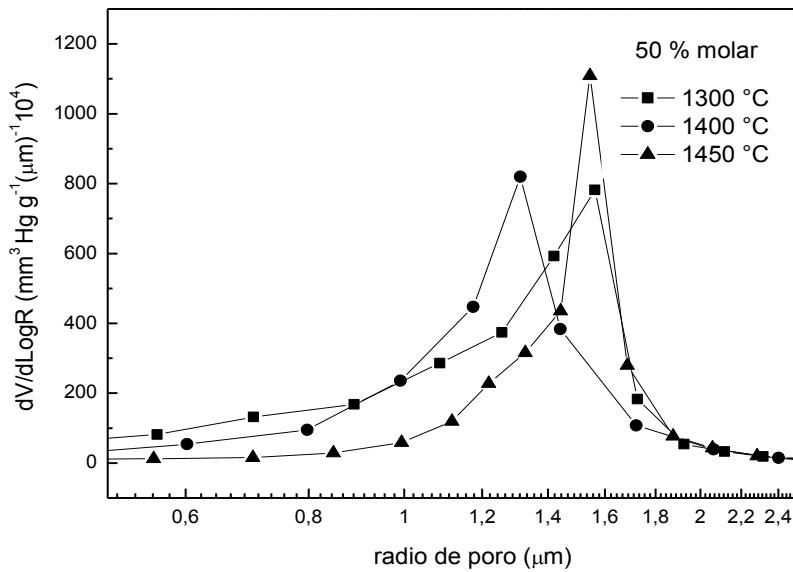
**Figura 4.5** Curvas diferenciales de distribución de tamaños de poros para los compositos con 5 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1450 °C.



**Figura 4.6** Curvas diferenciales de distribución de tamaños de poros para los compositos con 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1450 °C.



**Figura 4.7** Curvas diferenciales de distribución de tamaños de poros para los compositos con 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1450 °C.



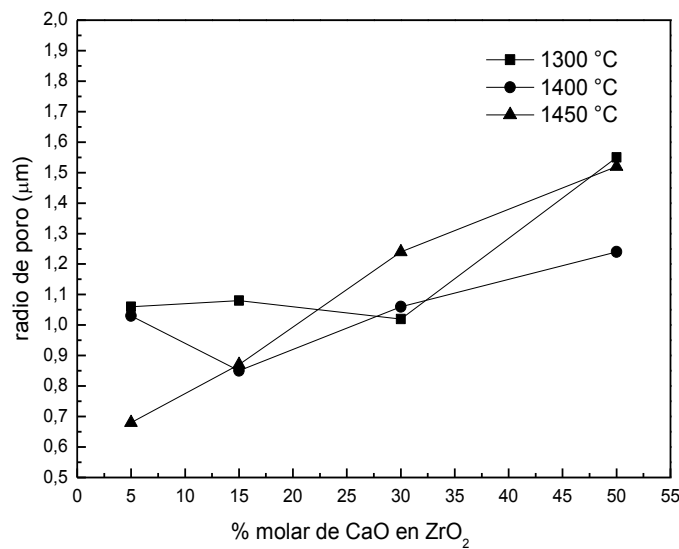
**Figura 4.8** Curvas diferenciales de distribución de tamaños de poros para los compositos con 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1450 °C.

En los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ), tal como puede observarse en las figuras 4.5 y 4.6, se determinó una distribución de tamaños de poros variables en un rango entre 0,5 y 1,4  $\mu\text{m}$  aproximadamente, encontrándose el tamaño de poro más frecuente (máximo de cada curva de



distribución) entre 0.7-1,2  $\mu m$ . En estos compositos en los que predomina la fase m- $ZrO_2$ , el estrechamiento de la distribución de tamaño de poros por efecto de la evolución del tratamiento térmico hacia menores tamaños de poros puede explicarse por la presencia de un tamaño de grano uniforme debido al predominio de una única fase, lo que deriva en un sinterizado efectivo, es decir, en una reducción del tamaño de poro al aumentar la temperatura de sinterizado. En particular en el composito 5 % molar sinterizado a 1450 °C además de observarse una reducción del tamaño de poro más frecuente (figura 4.5) se determinó un bajo volumen de poros (figura 4.1). En tanto en los compositos con mayor contenido de cemento (30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ), tal como puede observarse en las figuras 4.7 y 4.8, se determinó una distribución de tamaños de poros de mayor amplitud, variable en un rango entre 0.5 y 1.6  $\mu m$  aproximadamente para los compositos con 30% molar y en un rango entre 0.5 y 2.4  $\mu m$  para los compositos con 50 % molar. El tamaño de poro más frecuente (máximo de cada curva de distribución) se encontró entre 1 y 1.24  $\mu m$  para el composito 30% molar y entre 1.24 y 1.55 para el composito 50 % molar. En estos compositos, especialmente en el composito 50% molar, la mayor cantidad de  $CA_2$  (fase mayoritaria en estos últimos) determinó una ampliación de la distribución de tamaño de poros (un corrimiento hacia mayores tamaños de poros) en relación a los compositos de bajo cemento, que puede explicarse debido al efecto de la granulometría de dicha fase cementicia, que al presentar un tamaño de grano grueso implica una menor eficiencia de compactación.

En la figura 4.9 se representa el tamaño de poro de mayor frecuencia en función de la composición para los compositos en el rango de tratamiento térmico analizado.



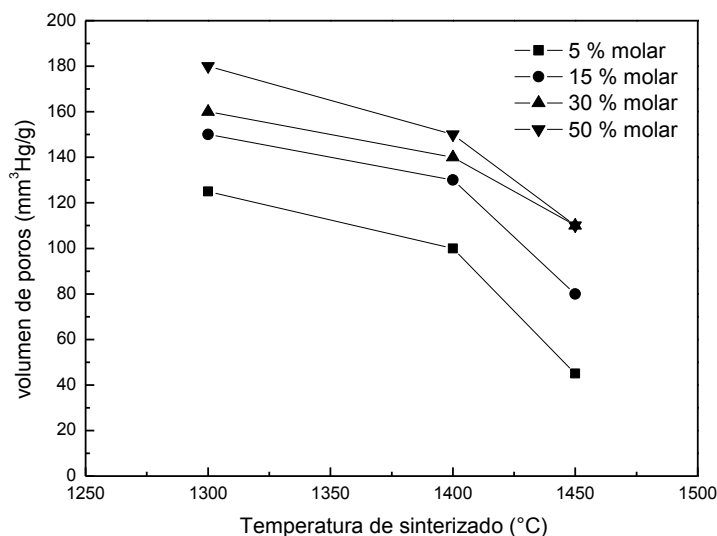
**Figura 4.9** Radio de poro más frecuente en función de la composición para los compositos sinterizados entre 1300 y 1450 °C.

Como puede observarse en dicha figura, el efecto de la temperatura de sinterizado sobre el tamaño de poro resultó aleatorio. En cuanto a la influencia de la composición se observó un incremento del tamaño de poro al aumentar el contenido de cemento desde 15% a 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  para los compositos sinterizados entre 1400 y 1450 °C. En tanto a 1300 °C únicamente se evidenció un incremento del tamaño de poro al aumentar el contenido de cemento desde 30 a 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$ .

A la vez el composito con 5 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1450 °C presentó el mínimo tamaño de poro, de 0.7  $\mu m$ , mientras que el composito 50 % molar sinterizado a 1300 y 1450 °C presentó el máximo tamaño de poro de alrededor de 1,5  $\mu m$ .

En cuanto al efecto del tratamiento térmico sobre el volumen máximo de Hg introducido (volumen de poros abiertos), como se mencionó al inicio, se observó para todos los compositos una reducción al aumentar la temperatura entre 1300 y 1450 °C como clara consecuencia del avance del sinterizado.

Este comportamiento se representa en la figura 4.10 partiendo de los datos de volumen de poros obtenidos de las curvas de distribución de tamaño de poros (figuras 4.1 a 4.4).



**Figura 4.10** Volumen de poros en función de la temperatura de sinterizado para los compositos con 5 a 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ .

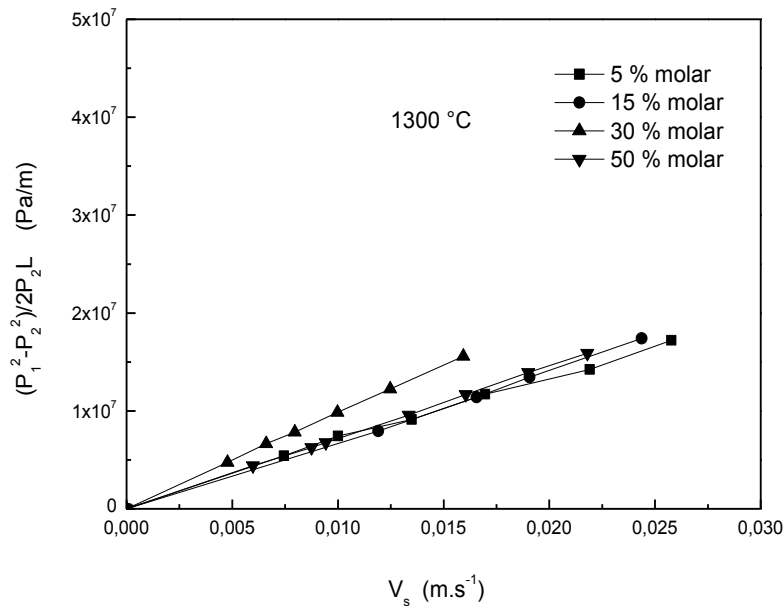
Como se observa en dicha figura, la disminución del volumen de poros abiertos resultó más efectiva al avanzar el sinterizado desde 1400 hasta 1450°C, siendo de mayor magnitud para los compositos de bajo cemento (5 y 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$ ), en los que predomina la fase m- $ZrO_2$ . De hecho para el composito 5 % molar sinterizado a 1450°C se determinó el mínimo volumen de poros en relación a los correspondientes a los demás compositos sinterizados a la misma

temperatura, evidenciando un óptimo grado de sinterizado para esta composición. En tanto el máximo volumen de poros, se determinó para el composito con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1300 °C.

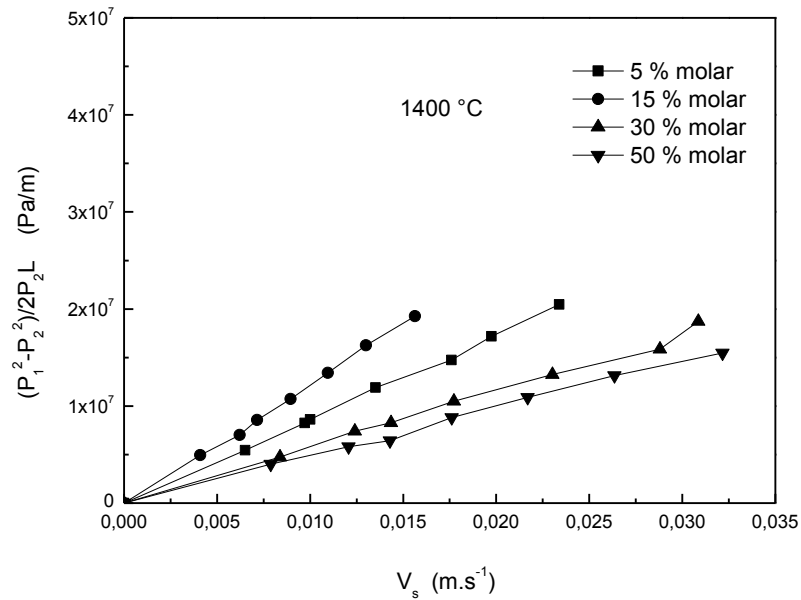
En todo el rango de tratamiento térmico el máximo volumen de Hg introducido aumentó al incrementarse el contenido de CaO en  $ZrO_2$  desde 5 a 50% molar, es decir, al aumentar el contenido de cemento en la composición, como se observa en la figura 4.10. En especial los compositos con mayor contenido de cemento (30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) en los que la fase mayoritaria la constituyó el  $CA_2$  presentaron un volumen de poros notablemente superior en comparación al determinado para los compositos con 5 % molar de CaO en  $ZrO_2$  en los que la fase principal es la m- $ZrO_2$ . A la vez esta diferencia se acentuó a 1450 °C, como se mencionó anteriormente.

#### 4.2.2 Evaluación experimental de la permeabilidad

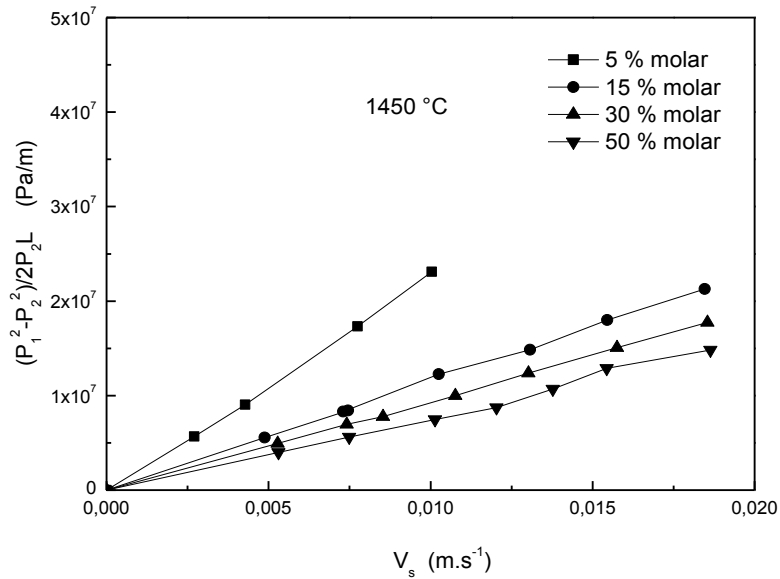
Los datos de presión y caudal de  $N_2$  a través de cada composito, obtenidos experimentalmente utilizando el equipo anteriormente descrito (capítulo 2, sección 2.5) se analizaron según el modelo de Forchheimer para flujo compresible (ecuación 4.2) a fin de obtener los valores de las constantes de permeabilidad  $k_1$  y  $k_2$ . En las figuras 4.11 a 4.14 se representan las curvas de caída de presión en función de la velocidad de flujo de  $N_2$  obtenidas por el modelo de flujo mencionado, para los compositos con 5, 15, 30 y 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1300, 1400 y 1450 °C.



**Figura 4.11** Curvas de caída de presión vs velocidad del gas para los compositos con 5 a 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1300 °C.



**Figura 4.12** Curvas de caída de presión vs velocidad del gas para los compositos con 5 a 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1400 °C.



**Figura 4.13** Curvas de caída de presión vs velocidad del gas para los compositos con 5 a 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1450 °C.

Como puede observarse en las figuras 4.11 a 4.13, se determinó una relación prácticamente lineal entre la caída de presión y la velocidad de flujo de gas para los distintos compositos.

Para los compositos sinterizados a 1300 °C la caída de presión resultó similar, excepto para el composito 30 % molar que presentó una mayor caída de presión, resultando más bajo el caudal de gas a la salida en comparación a los demás compositos, tal como se observa en la figura 4.11.

En tanto los compositos 30 y 50% molar sinterizados a 1400 °C (figura 4.12) presentaron una caída de presión similar e inferior a la de los compositos 5 y 15 % molar sinterizados a la misma temperatura, presentando el composito 15 % molar la mayor caída de presión ( menor caudal de gas saliente).

Para la temperatura de sinterizado de 1450 °C (figura 4.13) el efecto de la composición se hizo más evidente: la caída de presión se incrementó al disminuir del contenido de cemento de los compositos.

Particularmente el composito 5 % molar, de mínimo contenido de cemento, presentó una caída de presión notablemente superior en relación a las demás composiciones en el rango de medida.

Los valores de las constantes de permeabilidad  $k_1$  y  $k_2$  para cada composito se calcularon en cada caso realizando una regresión polinómica de orden 2 del conjunto de puntos experimentales y utilizando la ecuación de Forchheimer para flujo compresible.

En las tablas 4.2 a 4.4 se presentan los valores de las constantes de permeabilidad de Forchheimer  $k_1$  y  $k_2$  y del número de Forchheimer ( $F_0$ ) que representa la relación entre los efectos inerciales y viscosos de flujo (ecuación 4.6).

**Tabla 4.2** Constantes  $k_1$  y  $k_2$  de Forchheimer para los compositos sinterizados a 1300 °C.

<b>Constantes de permeabilidad y factor de Forchheimer para los compositos sinterizados a 1300 °C</b>				
<b>Composición (% molar CaO en <math>ZrO_2</math>)</b>	<b><math>K_1</math> (<math>m^2</math>)</b>	<b><math>K_2</math> (m)</b>	<b><math>K_1/K_2</math></b>	<b><math>F_0</math></b>
<b>5</b>	2.45E-14	3.94E-10	6.21E-5	0.103
<b>15</b>	2.81E-14	3.33E-10	8.42E-5	0.13
<b>30</b>	1.77E-14	7.08E-10	2.51E-7	0.026
<b>50</b>	2.51E-14	1.27E-09	1.97E-5	0.028

**Tabla 4.3** Constantes  $k_1$  y  $k_2$  de Forchheimer para los compositos sinterizados a 1400 °C.

<b>Constantes de permeabilidad y factor de Forchheimer para los compositos sinterizados a 1400 °C</b>				
<b>Composición (% molar CaO en <math>ZrO_2</math>)</b>	<b><math>K_1</math> (m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>K_2</math> (m)</b>	<b><math>K_1/K_2</math></b>	<b><math>F_0</math></b>
5	2.12E-14	8.29E-10	2.56E-5	0.038
15	1.54E-14	1.99E-10	7.70E-5	0.08
30	3.11E-14	4.00E-9	7.76E-6	0.015
50	3.57E-14	4.06E-9	8.79E-6	0.018

**Tabla 4.4** Constantes  $k_1$  y  $k_2$  de Forchheimer para los compositos sinterizados a 1450 °C.

<b>Constantes de permeabilidad y factor de Forchheimer para los compositos sinterizados a 1450 °C</b>				
<b>Composición (% molar CaO en <math>ZrO_2</math>)</b>	<b><math>K_1</math> (m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>K_2</math> (m)</b>	<b><math>K_1/K_2</math></b>	<b><math>F_0</math></b>
5	8.4 E-15	7.89E-11	1.06E-4	0.0021
15	1.54E-14	1.7E-8	9E-7	0.001
30	1.96E-14	3.94E-10	4.99E-5	0.061
50	2.6E-14	1.73E-10	1.5E-4	0.145

Los valores de  $k_1$  y  $k_2$  variaron entre  $8.4 \cdot 10^{-15}$  -  $3.6 \cdot 10^{-14}$  m<sup>2</sup> para  $k_1$  y entre  $1.7 \cdot 10^{-8}$  y  $7.8 \cdot 10^{-11}$  para  $k_2$ , encontrándose en el mismo orden de magnitud en relación a constantes de permeabilidad reportadas para estructuras de alúmina mullita producidas por slip casting con 50% de porosidad y diámetro de poro micrométrico del orden de 1-4  $\mu$ m. (Berti et. al, 2011).

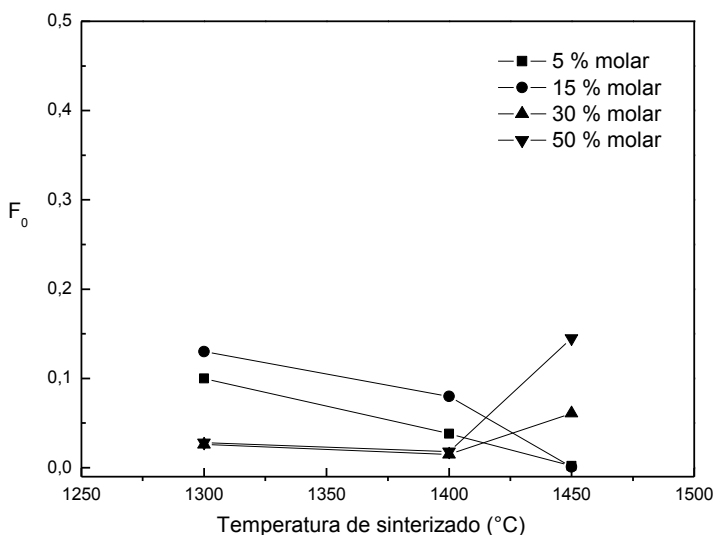
A la vez la relación entre la permeabilidad darciana y no darciana obtenida ( $k_1/k_2$ ) coincide de manera satisfactoria con la reportada para cerámicos incluidos en un gráfico de datos disponible en la literatura para diversos tipos de estructuras porosas (Innocentini et. al., 2010).

El comportamiento de las constantes de permeabilidad  $k_1$  y  $k_2$  verifica lógicamente el análisis previo debido a que una mayor caída de presión representa una menor permeabilidad.

Continuando el análisis, los bajos valores del factor de Forchheimer calculados a partir de la ecuación 4.6, inferiores en todos los casos a la unidad, en un rango

entre 0.001 y 0.13, indican el fuerte predominio de los efectos viscosos de flujo (régimen laminar) sobre los efectos cinéticos (régimen turbulento) en las condiciones de flujo evaluadas.

En la figura 4.14 se representa el factor de Forchheimer ( $F_0$ ) en función de la temperatura de sinterizado para los distintos compositos.



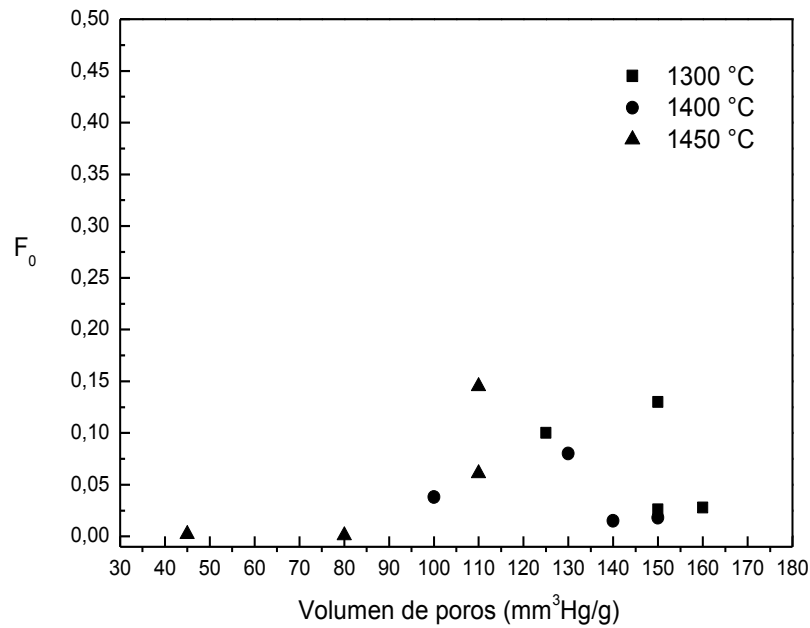
**Figura 4.14** Factor de Forchheimer ( $F_0$ ) en función de la temperatura de sinterizado para los distintos compositos.

Como se observa en dicha figura, el efecto del tratamiento térmico sobre  $F_0$  varió de acuerdo a la composición.

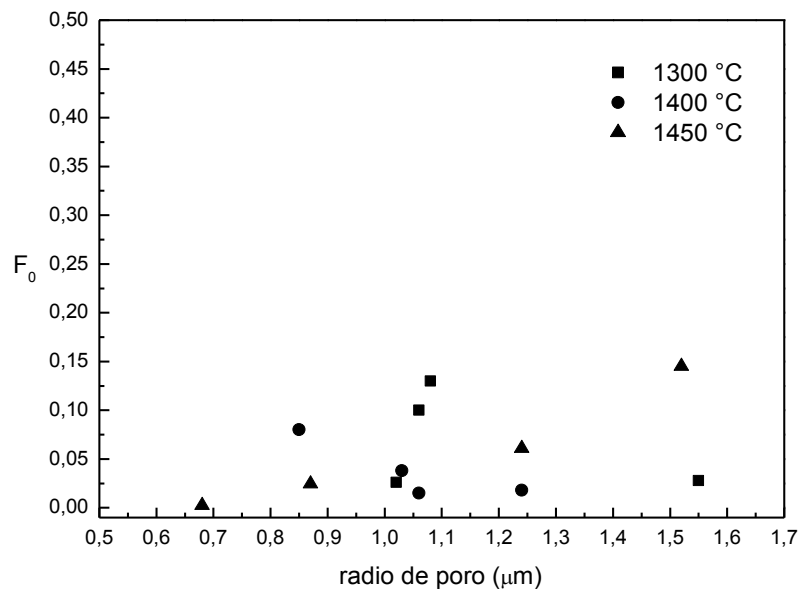
En tal sentido para los compositos de bajo cemento (5 y 15 % molar) se observó una reducción notable de  $F_0$  al aumentar la temperatura de sinterizado desde 1300 a 1450 °C variando desde 0.1 hacia 0.001, lo que claramente indica que los efectos viscosos de flujo se hicieron más relevantes al avanzar el tratamiento térmico.

En tanto los compositos de mayor contenido de cemento (30 y 50% molar) presentaron bajos valores de  $F_0$  y similares entre 1300 y 1400 °C, mientras que a 1450 °C se observó un incremento de  $F_0$  en ambos casos, pero de mayor magnitud en el composito 50% molar, que presentó un valor de 0.14.

La influencia de la variación del volumen de poros abiertos y del radio de poros sobre el parámetro en estudio se representa en las figuras 4.15 y 4.16 respectivamente. Como se puede apreciar la variación de  $F_0$  en función del volumen de poros abiertos y del radio de poros resultó aleatoria, es decir, no se observó tendencia alguna al relacionar las mencionadas propiedades texturales de los compositos con los efectos viscosos y cinéticos de flujo ponderados por el factor de Forchheimer.



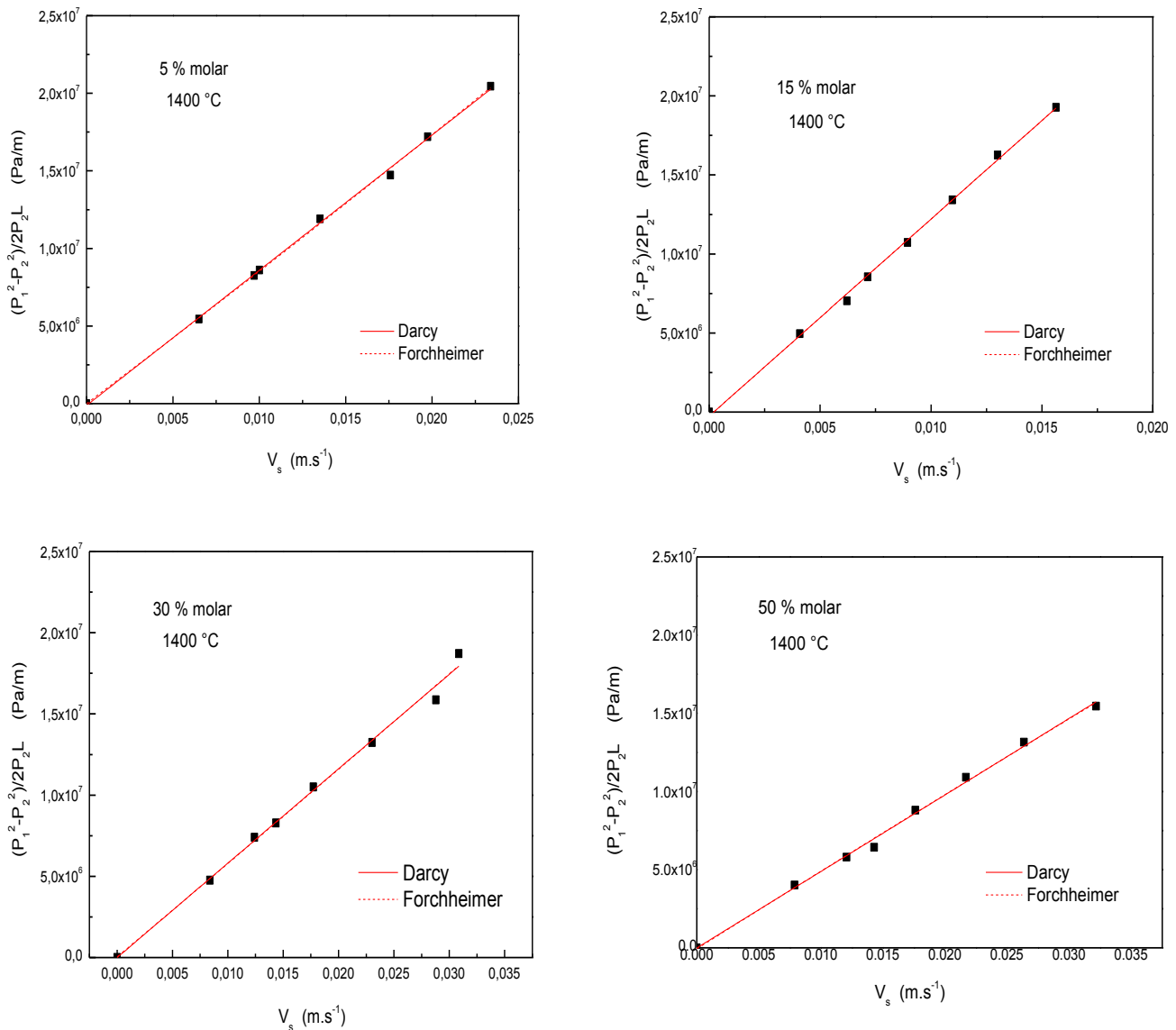
**Figura 4.15** Factor de Forchheimer ( $F_0$ ) en función del volumen de poros abiertos de los distintos compositos.



**Figura 4.16** Factor de Forchheimer ( $F_0$ ) en función del radio de poros de los distintos compositos.



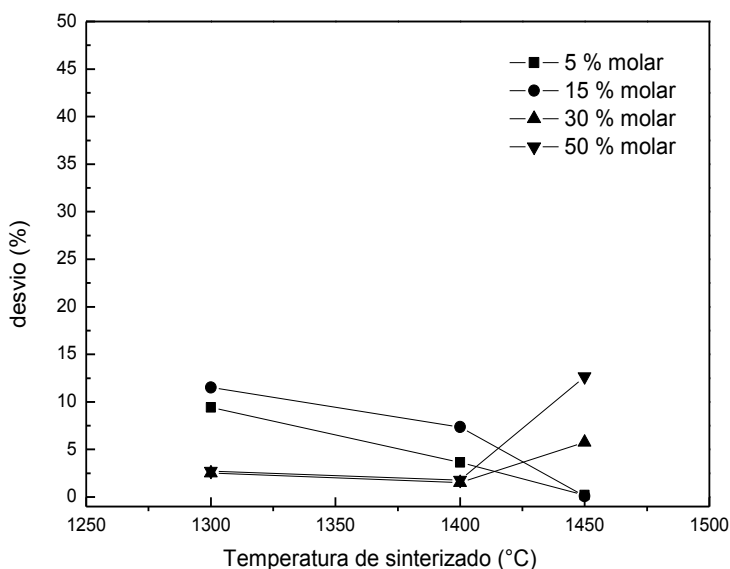
Como se mencionó anteriormente, los bajos valores de  $F_0$  indican que se está en condiciones de flujo laminar, es decir, que a la caída de presión a través de los compositos contribuyen de forma predominante los efectos viscosos de flujo, pudiendo despreciarse los efectos cinéticos relacionados a régimen turbulento. Por otra parte en la figura 4.17 se representan los datos experimentales de caída de presión en función de la velocidad del gas para los distintos compositos sinterizados a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , a partir de ambos modelos de flujo (Darcy y Forchheimer).



**Figura 4.17** representación de los datos experimentales a partir de las leyes de Darcy y Forchheimer para los compositos con 5,15, 30 y 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$

Claramente al observar estos gráficos se deduce que los datos de caída de presión en función del caudal de gas obtenidos por medidas experimentales en el rango de velocidades de flujo de gas evaluado pueden representarse de manera indistinta tanto por medio de la ecuación de Forchheimer como por la ecuación de Darcy.

A la vez el desvío en porcentaje entre ambos modelos de flujo calculado a partir de la ecuación 4.9 varió entre 0.1 y 13%, como se muestra en la figura 4.18.



**Figura 4.18** Desvío entre las ecuaciones de Darcy y Forchheimer para los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1450 °C.

El desvío presentó el mismo comportamiento que el parámetro  $F_0$  en función de la composición y de la temperatura de sinterizado de los compositos, dada la relación matemática entre ambos.

Este resultado indica entonces que se puede despreciar la contribución de los efectos inerciales y turbulentos de flujo en las condiciones de flujo consideradas, siendo el flujo laminar (bajos valores de Reynolds), tal como indican además los bajos valores de  $F_0$  (inferiores a la unidad).

Por lo expuesto, la permeabilidad puede representarse de manera apropiada por la constante de permeabilidad darciana que determina la permeabilidad en las condiciones de flujo mencionadas (se puede despreciar el aporte de la constante inercial  $k_2$  en la ecuación de Forchheimer). El mismo comportamiento de flujo se hizo extensivo a los compositos sinterizados a 1300 y 1450 °C.

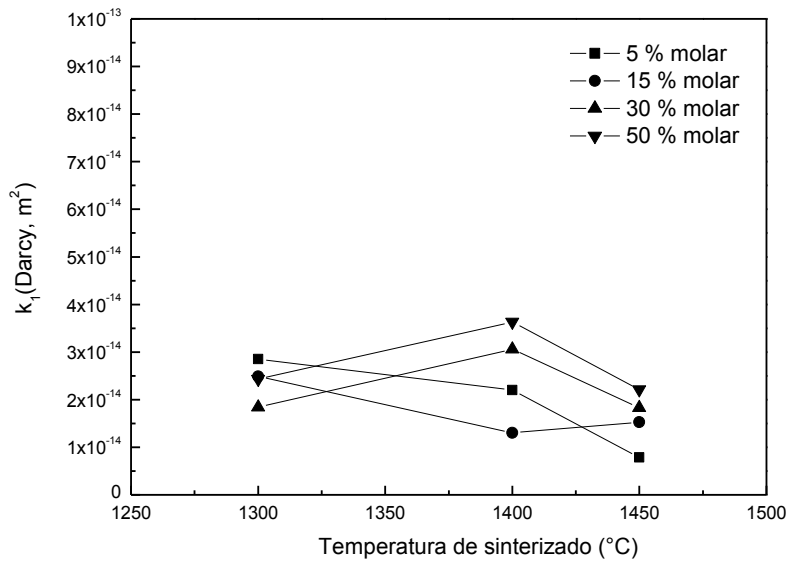
Por otra parte cabe aclarar que al ser el tamaño de poro medio de los compositos de aproximadamente  $1 \mu m$ , el flujo de gas a través de los poros es de tipo Hagen-Poiseuille: el recorrido libre medio de las moléculas de gas resulta mucho menor

que el diámetro de poro distancia media recorrida por las moléculas (Woo Yun y Lombardo, 2007).

#### 4.2.3 Efecto de los principales parámetros estructurales y de procesamiento sobre la permeabilidad darciana.

La permeabilidad como se mencionó anteriormente depende fundamentalmente de parámetros estructurales del medio poroso como morfología, tamaño y volumen de poros (Dullien, 1979). A la vez estos parámetros estructurales presentan variación en función de variables de procesamiento como la temperatura de sinterizado y la composición, tal como se analizó anteriormente en la sección 4.2.1.

En la figura 4.19 se representa la variación de la constante de permeabilidad darciana ( $k_{1Darcy}$ ) obtenida a partir de la ecuación de Darcy (ecuación 4.5) para los compositos con 5 a 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1450 °C.



**Figura 4.19** Constante de permeabilidad darciana para los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1450 °C.

La constante de permeabilidad darciana  $k_1$  varió entre  $8 \cdot 10^{-15}$  y  $3.6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$  en el rango de tratamiento térmico considerado (los valores de  $k_1$  presentados en el gráfico corresponden al promedio de 5 medidas por composito, siendo el desvío estándar del orden de  $5,5 \cdot 10^{-15}$ ).

Cerámicos porosos de alúmina obtenidos por el método de extrusión, con 39% de porosidad y un tamaño de poro promedio de  $8,5 \text{ }\mu\text{m}$  presentaron una permeabilidad darciana de  $4,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$  (Isobe et al., 2007).

Como se observa en dicha figura, al aumentar la temperatura de sinterizado entre 1300 y 1400 °C la constante de permeabilidad presentó un comportamiento distinto dependiendo de la composición de los compositos. Así para los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) en los que la  $m$ - $ZrO_2$  constituye la fase mayoritaria, se observó un decrecimiento de la constante de permeabilidad darciana al evolucionar el tratamiento térmico entre 1300 y 1400 °C. En tanto para los compositos con mayor contenido de cemento (30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) en los que predomina en la composición el  $CA_2$ , se observó un comportamiento opuesto: la constante de permeabilidad aumentó al evolucionar el tratamiento térmico en el rango citado.

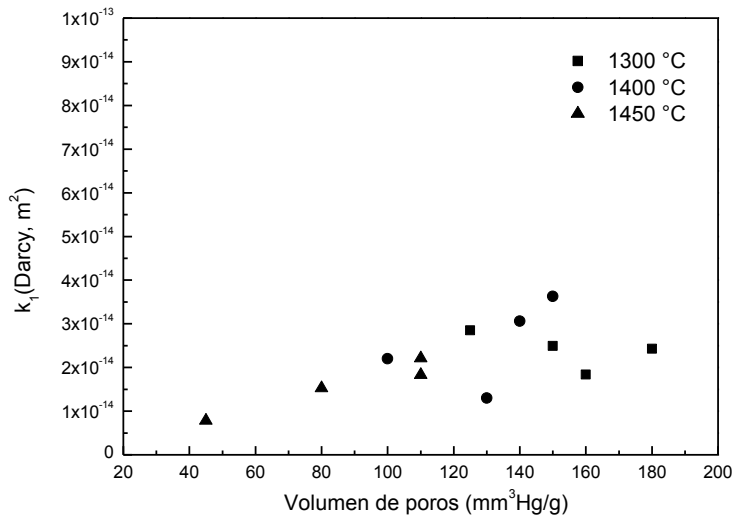
El comportamiento encontrado en los compositos de bajo cemento entre 1300 y 1400 °C se explica fácilmente debido a la conjunción de dos factores cuyo efecto deriva claramente en una disminución de la permeabilidad: el corrimiento de la distribución de tamaños de poros hacia tamaños de poros menores así como la disminución del volumen de poros abiertos por efecto del sinterizado. En tanto en los compositos con mayor contenido de cemento, el aumento de la permeabilidad observado entre 1300 y 1400 °C puede explicarse debido al ensanchamiento de la distribución de tamaños de poros hacia mayores tamaños de poros que contrarresta el efecto de la disminución del volumen de poros abiertos en este rango de tratamiento térmico. De hecho la reducción del volumen de poros en este rango resultó de pequeña magnitud como puede observarse en la figura 4.10.

Al considerar el efecto del tratamiento térmico entre 1400 y 1450 °C se observó en general una disminución de la permeabilidad para los distintos compositos exceptuando el composito 15 % molar en el cual la permeabilidad permaneció constante. En el composito 5 % molar la disminución de la permeabilidad en este rango de tratamiento térmico continuó el comportamiento descrito entre 1300 y 1400 °C explicándose por la misma conjunción de factores antes enunciada, resultando de mayor magnitud debido a la gran reducción del volumen y tamaño de poros determinada al avanzar el sinterizado desde 1400 °C hasta 1450 °C.

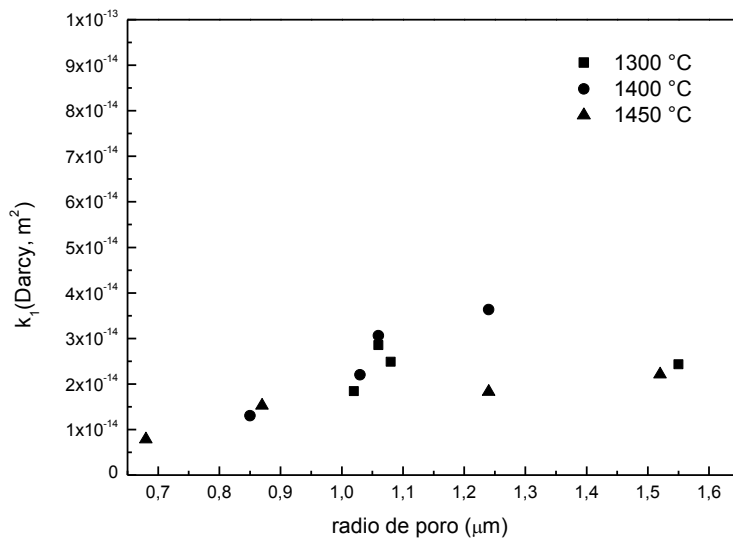
En tanto al considerar los compositos 30 y 50 % molar, la disminución de la permeabilidad en dicho rango de tratamiento térmico puede deberse a la reducción del volumen de poros (acentuada en dicho rango como puede observarse en la figura 4.10) que contrarreste el efecto del ensanchamiento de la distribución de tamaño de poros hacia tamaño de poros mayores. En el caso de los compositos 15 % molar la similitud de la permeabilidad a 1400 y 1450 °C se explica por resultar semejantes las distribuciones de tamaño de poros a estas temperaturas, sin evidenciarse influencia de la reducción del volumen de poros.

En las figuras 4.20 y 4.21 se representa la variación de la permeabilidad darciana para los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1450 °C en función del volumen de poros y del radio de poros respectivamente.

Como se observa en ambas figuras el comportamiento de la permeabilidad tanto en función del volumen de poros como del radio de poros resultó aleatorio, lo que sugiere que deben considerarse ambos factores en conjunto en la evaluación de dicho parámetro de flujo, tal como se concluyó en el análisis anteriormente descrito.



**Figura 4.20** Constante de permeabilidad darciana en función del volumen de poros para los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1450 °C.



**Figura 4.21** Constante de permeabilidad darciana en función del radio de poros para los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1450 °C.

Esto se debe a que la permeabilidad presenta una relación no lineal con el volumen y radio de poro (tal como lo describe la ecuación de Ergun) lo que a la vez explica el caso de dos valores diferentes de la permeabilidad para un volumen de poro constante.

No obstante debe considerarse que las constantes de permeabilidad determinadas experimentalmente no presentaron una variación sustancial, es decir de gran magnitud, representando de este modo el análisis previo tendencias de comportamiento. Esto principalmente se debe a que el análisis se llevó a cabo en un rango acotado de porosidad.

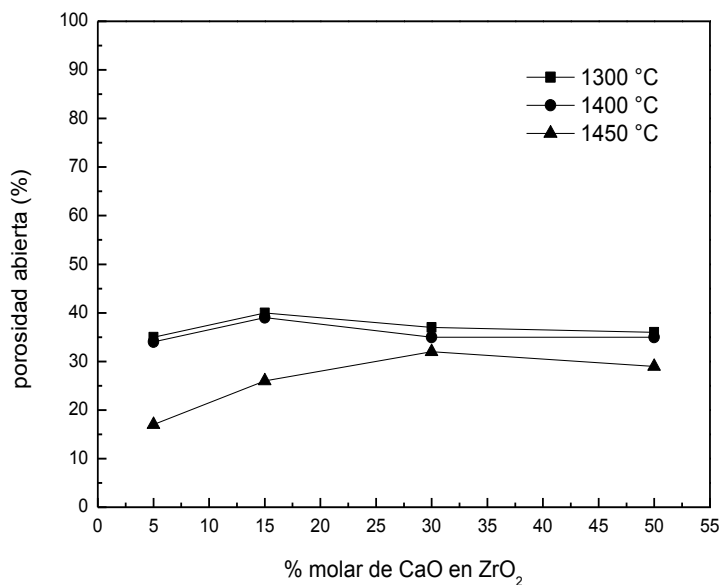
Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto y considerando la evaluación de la resistencia a la compresión de estos compositos descrita en el capítulo 3 (sección 3.8.2) resulta criterioso pues, la selección de los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) sinterizados a 1400 °C como filtros para altas temperaturas, dado que estos presentan la mayor RC de la serie (40 MPa).

#### 4.2.4 Predicción teórica de la permeabilidad

La ecuación de Ergun, como se señaló en la introducción del presente capítulo, permite realizar una estimación teórica de la constante de permeabilidad, partiendo de los parámetros estructurales del medio poroso como lo son el radio de poro característico de la distribución de tamaños de poros y volumen de porosidad abierta.

En este caso se evaluó la constante  $k_1$  propuesta por Ergun (ecuación 4.11) que es válida en las condiciones de flujo verificadas en el presente análisis (flujo laminar).

A partir del volumen de poros abiertos y la densidad aparente de cada composito se calculó la porosidad abierta, cuya variación en función de la composición y de la temperatura de sinterizado se muestra en la figura 4.22



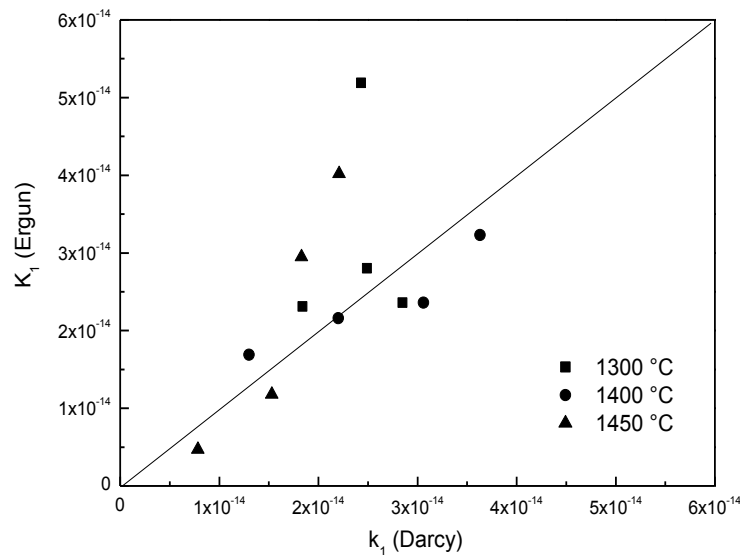
**Figura 4.22** Porosidad abierta en función de la composición para los compositos sinterizados entre 1300 y 1450 °C.

Entre 1300 y 1400 °C la porosidad abierta de los distintos compositos resultó similar, encontrándose entre 34 y 40%.

A 1450 °C se observó una reducción de la porosidad abierta, que resultó de mayor magnitud para los compositos de bajo cemento (5 y 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$ ). De hecho estos compositos presentaron las porosidades abiertas más bajas a dicha temperatura, siendo del 17% para el composito 5% molar y del 26% para el composito 15% molar.

La determinación teórica de la constante de permeabilidad se efectuó para cada composito introduciendo en la ecuación de Ergun la porosidad abierta expresada en fracción en volumen y el valor del diámetro de poro más frecuente de la distribución de tamaños de poros en la ecuación 4.13 que representa el diámetro hidráulico.

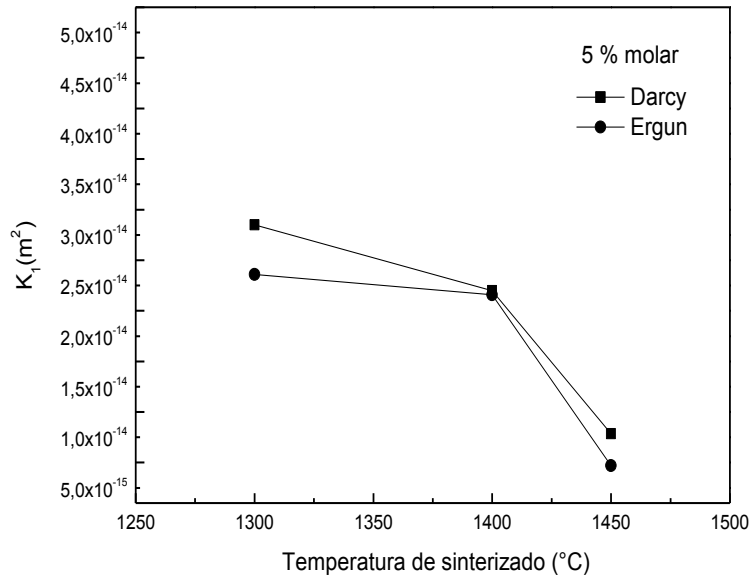
La constante  $k_1$  de Ergun varió en un rango comprendido entre  $8 \cdot 10^{-15}$  y  $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ . La figura 4.23 muestra la comparación entre dichas constantes y las constantes de permeabilidad darciana obtenidas experimentalmente.



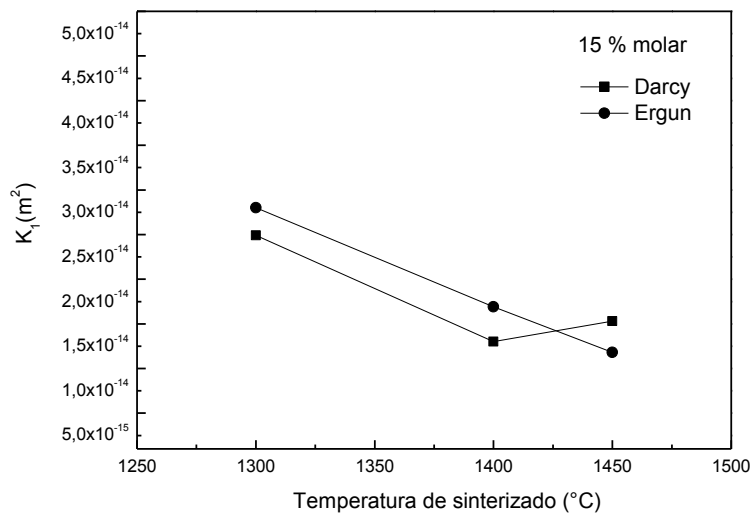
**Figura 4.23** Comparación entre las constantes de permeabilidad de Darcy (experimentales) y de Ergun (teóricas).

En general, exceptuando algunos casos, se presentó una desviación pequeña entre las constantes de permeabilidad experimental y teórica, encontrándose los valores en el mismo orden de magnitud en todos los casos.

Con el objeto de interpretar de manera más simple los resultados expuestos en la figura 4.23, se realizó el mismo análisis para cada composición, tal como se muestra en las figuras 4.24 a 4.27.

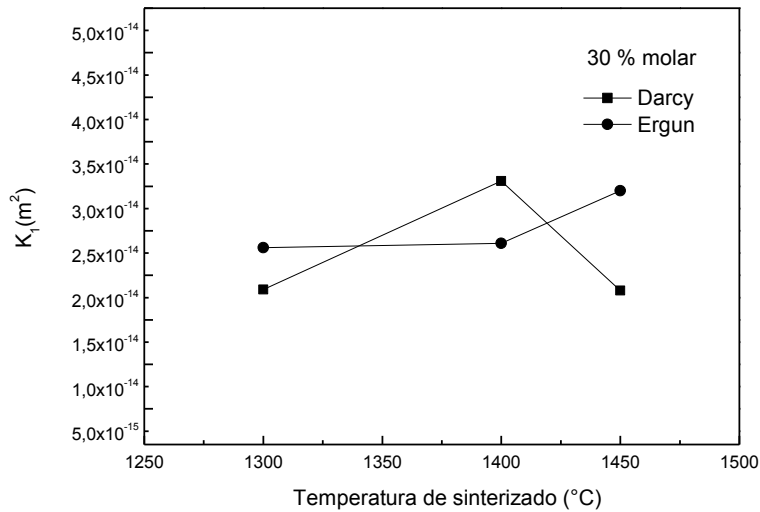


**Figura 4.24** Comparación entre las constantes de permeabilidad de Darcy (experimentales) y de Ergun (teóricas) para el compuesto con 5 % molar de CaO en  $ZrO_2$ .

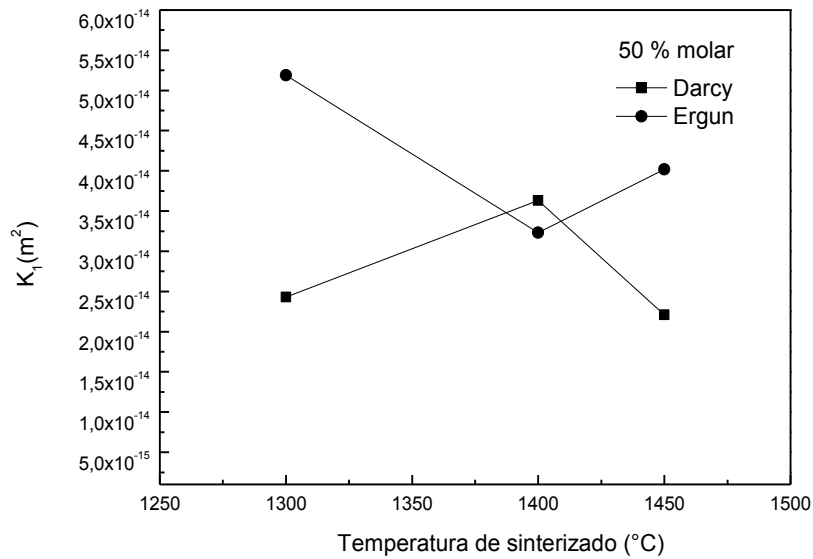


**Figura 4.25** Comparación entre las constantes de permeabilidad de Darcy (experimentales) y de Ergun (teóricas) para el compuesto con 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$ .





**Figura 4.26** Comparación entre las constantes de permeabilidad de Darcy (experimentales) y de Ergun (teóricas) para el compuesto con 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$ .



**Figura 4.27** Comparación entre las constantes de permeabilidad de Darcy (experimentales) y de Ergun (teóricas) para el compuesto con 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$ .

Para los compositos de bajo cemento (figuras 4.24 y 4.25) las constantes experimentales y teórica presentaron similitud en todo el rango de tratamiento térmico considerado. Esto indica que el diámetro de poro característico de la distribución de tamaños de poros valida la expresión de diámetro de partícula propuesta por la ecuación de Ergun, verificando los postulados de este modelo.

En cambio al considerar los compositos con mayor contenido de cemento (30 y 50 % molar) se observó una mayor desviación entre las constantes de permeabilidad darciana y teórica. En este caso se observó en general una sobreestimación de la permeabilidad al ser evaluada por el modelo de Ergun.

Este resultado sugiere que la longitud característica del medio poroso (diámetro de partícula basado en la definición de un radio hidráulico) no representa de manera adecuada las dimensiones y morfología del medio poroso al resultar este de mayor complejidad y por lo tanto no responder efectivamente a las simplificaciones postuladas por el modelo teórico. En general el medio poroso real se presenta como una trama de conductos aleatoriamente interconectados sin forma definida y de dimensiones variables, sensible a cambios en la microestructura porosa a medida que avanza el sinterizado, y no como un conjunto de conductos paralelos de geometría cilíndrica como supone el modelo de Ergun (DeHoff et al., 1972).

En resumen la longitud real del recorrido del fluido resulta en este caso superior a la que predice el modelo teórico, y las partículas del medio granular difieren en morfología y tamaño, teniendo como consecuencia una mayor la resistencia al flujo. Es por este motivo que en general la permeabilidad experimental resulta ser algo inferior a la teórica.

El uso de modelos más complejos para la predicción de la permeabilidad atribuye este resultado al aumento de la tortuosidad del medio poroso. La tortuosidad se define como la razón entre la longitud real de pasaje de fluido a través del medio y el espesor del medio (Sheidegger, 1974)

De hecho la longitud característica depende de la distribución de tamaño de poros, la conectividad y de la tortuosidad que presentan los caminos que atraviesa el fluido.

Por todo lo expuesto resulta extremadamente difícil encontrar un modelo que describa la relación de la permeabilidad como simple función de parámetros estructurales como la porosidad y tamaño de partícula y/o el tamaño medio de poros. Sin embargo la ecuación de Ergun provee una estimación razonable de la permeabilidad (de igual orden de magnitud) en el rango de velocidades de  $N_2$  estudiadas en este trabajo (régimen laminar, número de Reynolds  $Re < 1$ ) para compositos porosos granulares con tamaño de poro micrométrico.

### 4.3 Conclusiones parciales

- La permeabilidad de los distintos compositos se midió frente a  $N_2$  representando los datos de caída de presión y caudal de gas mediante las leyes de Forchheimer y Darcy, de extendida aplicación en la literatura referida a filtros cerámicos. El pequeño tamaño de poros de los compositos, que resultó en general del orden de  $1\mu m$ , determinó condiciones de flujo laminar siendo válida la ley de Darcy a fin de determinar la constante de permeabilidad para cada composito. De este modo la caída de presión a través del medio poroso se asocia únicamente a efectos viscosos de flujo.
- En las condiciones evaluadas la constante de permeabilidad darciana se encontró en un rango acotado entre  $8 \cdot 10^{-15}$  y  $3.6 \cdot 10^{-14} m^2$ , debido a la pequeña variación de la porosidad y del tamaño de poro, correspondiéndose con los valores reportados en la literatura para filtros cerámicos para gases a altas temperaturas.
- La ecuación de Ergun desarrollada para medios porosos granulares, resultó válida en la estimación de la permeabilidad en las condiciones de flujo analizadas, determinando una relación no lineal entre la permeabilidad y el volumen y tamaño de los poros, tal como se determinó experimentalmente.
- La resistencia a la compresión (RC) de los compositos resultó satisfactoria en cuanto a la aplicación como filtros. Los compositos de bajo cemento (con 5 y 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$ ) presentaron la mayor RC de 40 MPa, por lo que considerando el acotado rango de permeabilidad resultarían más convenientes para la aplicación final.

#### 4.4 Referencias

- Acchar W., Ramalho E.G., Souza F.B.M., Torquato W.L., Rodriguez V.P., Innocentini M. D. M., Characterization of cellular ceramics for high-temperature applications, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) pp. 6556–6561.
- Berti L.F., Santos P.H.D., Bazzo E., Janssen R., Hotza D., Rambo C.R., Evaluation of permeability of ceramic wick structures for two phase heat transfer devices, *Appl. Therm. Eng.* 31 (2011) pp. 1076–1081.
- Bird R.B, Stewart W.E, Lightfoot E.N, Fenómenos de transporte, Reverté, Barcelona (1973) pp. 231.
- DeHoff R. T., Aigeltinger E. H., Craig K. R., Experimental determination of the topological properties of three-dimensional microstructures, *J. Microscop.* 95 (1972) pp. 69.
- Du Plessis J.P., Masliyah J.H., Flow Through Isotropic Granular Porous Media, *Trans. Porous Med.* 6 (1991) pp. 207.
- Dullien E A. L., Porous Media Fluid Transport and Pore Structure, Academic Press, London (1979) pp. 237-254.
- Ergun S., Flow through packed columns, *Chem. Eng. Prog.* 48 (1952) pp. 89.
- Ferguson D., Abrahan S.C., Chen N. S., Recycling a noanionic aqueous-based metal-cleaning solution with a ceramic membrane: pilot-scale evaluation, *Environmental Progress* 20 (2001) pp. 123-132.
- Innocentini M.D.M, Romano R.C.O, Schreurs H., Rodriguez V.P., Coury J.R., Pileggi R.G., Permeability optimization of hot aerosol filters prepared from foaming of ceramic suspensions, *Cerámica* 55 (2009) pp. 67-77.
- Innocentini M.D.M., Salvini V.R., Pandolfelli V.C., Coury J.R., Assessment of Forchheimer's equation to predict the permeability of ceramic foams, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) pp. 1945-1948.
- Innocentini M.D.M., Salvini V.R., Macedo A., Pandolfelli V.C., Prediction of ceramic foams permeability using Ergun's equation, *Mater. Res.* 2 (1999) pp. 283-289. <sup>(3)</sup>
- Innocentini M.D.M, Pardo A.R.F, Salvini V.R, Pandolfelli V.C, How accurate is Darcy's law for refractories, *Am Ceram* 78 (1999) pp. 64-68. <sup>(1)(2)</sup>
- Innocentini M. D. M., Faleiros R. K., Pisani Jr. R., Thijs I., Luyten J., Mullens S., Permeability of porous gelcast scaffolds for bone tissue engineering, *J. Porous Mater.* 17 (2010) pp. 615-627. <sup>(5)</sup>
- Isobe T., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K., Hotta Y., Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores, *J. Europ. Ceram. Soc.* 27 (2007) pp. 53-59.
- Larbot A., Fabre J.P., Guizard C., Cot L., New inorganic ultrafiltration membranes: titania and zirconia membranes, *J. Am. Ceram. Soc.* 72(1989) pp. 257-261.

- Macdonald F., El-Sayed M.F.S., Mow K., Dullien F.A.L., Flow through porous media - the Ergun equation revisited, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 18 (1979) pp. 199.
- Moreira E. A., Coury J. R., The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams, *Braz. J. Chem. Eng.* 21 (2004) pp. 23-33.
- Moreira E.A., Innocentini M.D.M., Coury J.R., Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow, *J. Europ Ceram Soc.* 24 (2004) pp.3209-3218.
- Ortega F.S., Valenzuela F.A.O., Scuracchio C.H., Pandolfelli V.C., Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams, *J. Eur. Ceram. Soc* 23 (2003) pp. 75–80.
- Philipse A.P., Schram H.L., Non-Darcian Airflow through Ceramic Foams, *J. Am.Ceram. Soc.* 74 (1991) pp. 728-732.
- Ruth D., Ma H., On the derivation of the Forchheimer equation by means of the averaging theorem, *Trans. Porous. Med.* 7 (1992) pp. 255-264.
- Seguin D., Montillet A., Comiti J., Huet F., Experimental characterization of flow regimes in various porous media–II: Transition to turbulent regime, *Chem.Eng. Sci* 53 (1998) pp. 3897-3909.
- Sheidegger A.E., *The physics of flow through porous media*, University of Toronto Press, Toronto (1974).
- Shojai F., Mantyla T., Monoclinic zirconia microfiltration membranes: preparation and characterization, *J. Porous Mater* 8 (2001) pp. 129–142. <sup>(4)</sup>
- Shqau K., Mottern M.L., Yu D., Verweij H., Preparation and Properties of Porous  $\alpha$ - $Al_2O_3$  Membrane Supports *J. Am.Ceram. Soc.* 89 (2006) pp. 1790-1794.
- Shqau K., Mottern M.L., Yu D., Verweij H., Preparation and Properties of Porous  $\alpha$ - $Al_2O_3$  Membrane Supports *J. Am.Ceram. Soc.* 89 (2006) pp. 1790-1794.
- Suzuki Y., Kondo N., Ohji T., In Situ Synthesis and Microstructure of Dense  $CaAl_4O_7$  Monolith and  $CaAl_4O_7/CaZrO_3$  Composite, *Key Eng. Mat* 977(2001) pp. 206-213.
- Vasconcelos W.L., Description of Permeability in Porous Ceramics, *Cerâm* 43 (1997) pp. 281-282.
- Wang P., Xu N., Shi J., A pilot of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 173(2000) pp. 159-166.
- Woo Yun J., Lombardo S., Permeability of Green Ceramic Tapes as a Function of Binder Loading, *J. Am. Ceram. Soc* 90 (2007) pp. 456–461.
- Yang C., Zhang G., Xu N., Shi J., Preparation and application in oil-water separation of  $ZrO_2/\alpha$ - $Al_2O_3$  MF membrane, *J. Membr. Sci.* 142 (1998) pp. 235-243.
- Zeng Z., Grigg R., A Criterion for Non-Darcy Flow in Porous Media, *Trans. Porous. Med.* 63 (2006) pp. 57-69.

- Zhang J., Ye F., Sun J., Jiang D., Iwasa M., Aqueous processing of fine  $\text{ZrO}_2$  particles, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 254 (2005) pp. 199–205.

## CAPÍTULO 5

### **REACCIÓN SINTERIZACIÓN DEL SISTEMA EN ESTUDIO EMPLEANDO $ZrO_2$ DE PARTÍCULA MÁS FINA (COMPOSITOS ZCF).**

#### **5.1 Introducción**

Los compositos estudiados en este apartado se refieren a las mezclas obtenidas a partir de  $ZrO_2$  con  $d_{50} = 0.44 \mu m$  (tamaño de partícula menor al utilizado anteriormente) y HAC, variando la composición entre 5 y 50 %molar de CaO en  $ZrO_2$  y efectuando el sinterizado entre 1300 y 1500 °C.

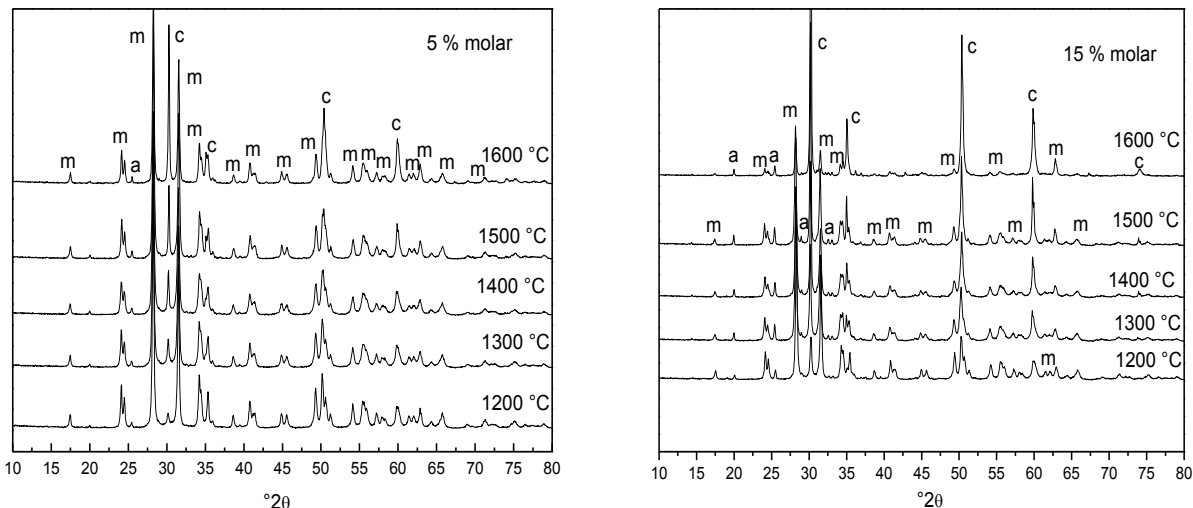
De este modo se analiza el efecto de la reducción del tamaño de la zirconia (pasando de  $d_{50} = 13 \mu m$  a  $d_{50} = 0.44 \mu m$ ) en el sinterizado y propiedades de los compositos. Cabe aclarar que de aquí en adelante esta serie de compositos se denominará a fines prácticos como “compositos ZCF”.

#### **5.2 Fases cristalinas formadas en función del contenido de CaO y de la temperatura de sinterizado.**

Para los compositos de bajo contenido de cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) sinterizados entre 1200 y 1500 °C se determinó por DRX (figura 5.1) la presencia de las fases m- $ZrO_2$ , c- $ZrO_2$  ( $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ ) y  $CaAl_4O_7$  ( $CA_2$ ). En este rango de temperatura el composito 5% molar presentó m- $ZrO_2$  como fase mayoritaria con pequeña cantidad de c- $ZrO_2$  además de escasa cantidad de  $CA_2$  debido a la poca cantidad de cemento adicionada. En tanto el composito 15% molar presentó las mismas fases aunque en este caso la formación de fase cúbica (producto de la reacción en estado sólido entre m- $ZrO_2$  y CaO) resultó mayor por efecto de la mayor cantidad de CaO introducida al incrementarse el contenido de cemento en la composición. En consecuencia se observó una disminución de la cantidad de fase m- $ZrO_2$  en comparación con los compositos 5% molar si bien continuó siendo la fase mayoritaria hasta 1400 °C.

A la vez al analizar el efecto de la evolución del tratamiento térmico en la composición se observó un incremento de la cantidad de fase cúbica formada (mayor intensidad de los picos referidos a dicha fase) por verse favorecido el proceso de difusión del ión  $Ca^{+2}$  en la estructura de la  $ZrO_2$ . Este efecto resultó más importante para la composición 15% molar de acuerdo al mayor contenido de CaO en relación al composito 5% molar. De hecho para ambos compositos a 1600 °C se apreció una marcada diferencia en la intensidad de los picos correspondientes a la fase cúbica resultando considerablemente superior la cantidad de la mencionada fase en el composito 15% molar.

Además de las fases mencionadas a 1600°C se detectó en ambos compositos escasa cantidad de  $CaAl_{12}O_{19}$  ( $CA_6$ ) fase cementicia conocida como hexaaluminato de calcio o en terminología mineral como hibbonita.



**Figura 5.1** DRX de los compositos a) 5% molar y b) 15% molar sinterizados entre 1200 y 1600 °C donde se indican las fases: a:  $CA_2$ , c:  $c-ZrO_2$ , d:  $CA_6$  y m:  $m-ZrO_2$ .

Este compuesto se forma como producto de la reacción entre el dialuminato de calcio  $CA_2$  y la alúmina libre y en el diagrama binario  $CaO$ - $Al_2O_3$  se encuentra en la región rica en alúmina, dado que su composición consiste en un 91,6 % en peso de  $Al_2O_3$  y un 8,4 % en peso de  $CaO$  (Altay et al., 2010).

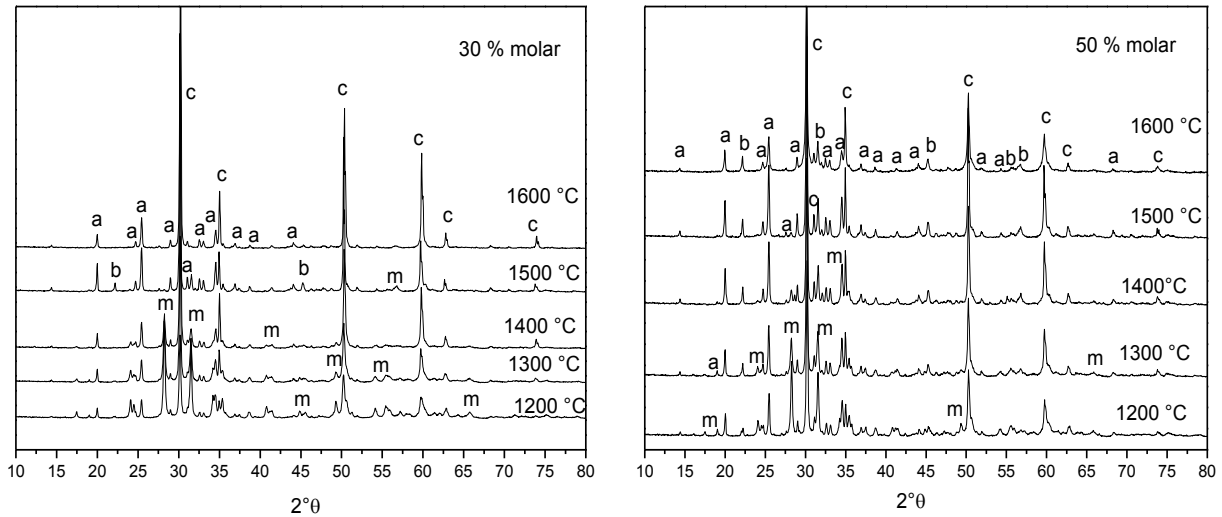
Sin embargo el  $CA_6$  no constituye una fase de equilibrio en el sistema ternario  $ZrO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$  (Berezhnoi y Kordyuk, 1963; Muromura e Hinatsu, 1986). La presencia de esta fase, aunque en muy pequeña cantidad indica precisamente que el sistema aún a esta temperatura no alcanzó el equilibrio total. Esto está asociado al tamaño relativamente grande de partícula del cemento aluminoso de partida (tamaños de partículas comprendidos entre 1 y 63  $\mu m$ ) (Lee et al., 2001).

En tanto el composito con 30% molar de  $CaO$  en  $ZrO_2$  (figura 5.2) sinterizado entre 1200 y 1500 °C presentó en su composición las fases  $CA_2$ ,  $m-ZrO_2$  y  $c-ZrO_2$ , formándose además escasa cantidad de  $CaZrO_3$  a 1500 °C. Lógicamente la cantidad de fase  $CA_2$  resultó ser notablemente superior a la determinada para los compositos de bajo cemento. A su vez en el mismo rango de temperatura se observó un incremento del contenido de dicha fase con el aumento de temperatura como efecto del mayor grado de reactividad entre el monoaluminato de calcio,  $CaAl_2O_4$  (CA), que constituye la fase mayoritaria de origen del cemento, y la alúmina. A partir de 1400 °C la estabilización de la fase zirconia como fase cúbica fue importante (aumento considerable de la intensidad de los picos de  $c-ZrO_2$ ) notándose una consecuente disminución en el contenido de  $m-ZrO_2$ . A 1600°C el efecto combinado de la alta temperatura y de la gran cantidad de  $CaO$  disponible determinó la estabilización total de la fase zirconia como fase cúbica (no aparece ningún pico de fase monoclinica).

El  $CaZrO_3$  (CZ) solo fue estable a 1500 °C para esta composición. La formación de este compuesto indica que el estado de equilibrio no se alcanzó pues no



representa una fase de equilibrio para esta composición, según el diagrama de fases del sistema  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$ .



**Figura 5.2** DRX de los compositos a) 30% molar y b) 50% molar sinterizados entre 1200 y 1600 °C donde se indican las fases: a:  $CA_2$ , b:  $CaZrO_3$ , c: c- $ZrO_2$ , m: m- $ZrO_2$ .

En tanto a 1600 °C no se detectó  $CaZrO_3$ , lo que puede deberse a que a esta temperatura al proceder la fusión congruente del CA (fase cementicia) (Cüneyt, 1998) el CaO disponible proveniente únicamente del  $CA_2$  se consume totalmente en la estabilización de la fase zirconia como fase cúbica. De hecho a esta temperatura también se apreció una disminución de la cantidad de fase  $CA_2$  (efecto opuesto al determinado entre 1200 y 1500 °C) que puede atribuirse al mismo efecto, dado que como se mencionó el  $CA_2$  también se forma a partir del CA (Parker y Sharp, 1982).

En los compositos con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  (figura 5.2) la fase mayoritaria la representó el  $CA_2$  dada la gran cantidad de cemento presente en esta composición. La cantidad de esta fase se incrementó entre 1200 y 1500 °C, y se redujo a 1600 °C en similitud a lo observado para los compositos con 30% molar de CaO en  $ZrO_2$ .

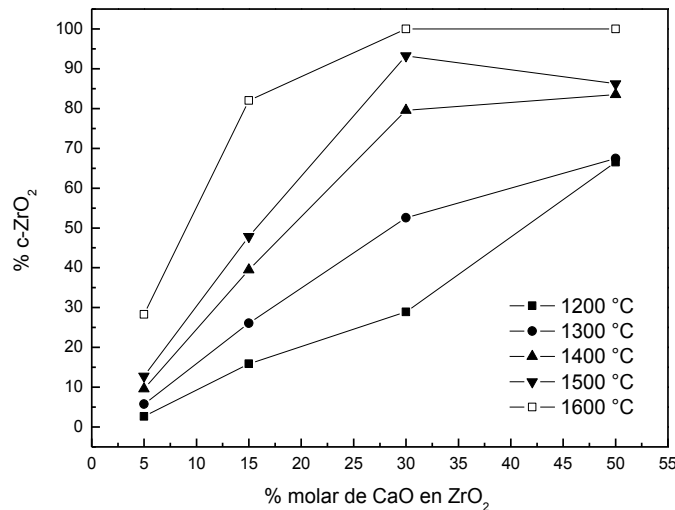
Por otra parte la formación de fase c- $ZrO_2$  resultó alta inclusive a 1200 °C lo que pone de manifiesto un marcado efecto de la composición (no aparecen los picos principales de la fase m- $ZrO_2$ ). Entre 1500 °C y 1600 °C la fase zirconia se estabilizó completamente como fase cúbica.

A la vez el gran contenido de cemento y consecuentemente de CaO en estos compositos explica la formación de  $CaZrO_3$  a partir de 1200 °C, cuya cantidad se incrementa al evolucionar el tratamiento térmico (mayor reactividad CaO- $ZrO_2$ ) permaneciendo estable inclusive a 1600 °C pese a la descomposición térmica de CA.

Por otra parte a  $1200^\circ C$  se determinó para los compositos con 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  además de las fases m- $ZrO_2$ , c- $ZrO_2$  y  $CA_2$  la presencia de muy escasa cantidad de CA fase propia del cemento (al igual que el  $CA_2$ ) que quedó sin reaccionar (a partir de  $1300^\circ C$  no aparece ningún pico de CA, lo que indica que a esta temperatura reaccionó completamente).

### 5.3 Porcentaje de $ZrO_2$ estabilizada en función del contenido de CaO y de la temperatura.

Del análisis previo a partir de los resultados obtenidos por DRX se concluye que durante el sinterizado el calcio proveniente de la descomposición del aluminato de calcio reacciona con la zirconia formando una solución sólida con una estructura cúbica ( $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ ). La formación de c- $ZrO_2$ , como se discutió anteriormente, depende tanto de la concentración de CaO como de la temperatura de sinterizado, dado que la reacción involucra mecanismos difusionales (Agli y Mascolo, 2000; Durrani et al., 2006; Haberkó y Pyda, 1984; Hellman y Stubican, 1983; Muccillo et al., 2001; Stubican et al., 1984). En la figura 5.3 se representa el porcentaje de fase c- $ZrO_2$  relativa a la fase zirconia correspondiente a cada composito, que se calculó utilizando el método de Garvie y Nicholson a partir de los datos obtenidos por DRX. Para el cerámico 5 % molar sinterizado entre 1200 y  $1500^\circ C$  el grado de estabilización de la fase zirconia fue bajo: se determinó entre un 3 y 13% de fase c- $ZrO_2$ . A la vez no se evidenció una influencia importante de la temperatura con respecto a la cantidad de fase cúbica formada. Esto se explica debido a que el avance de la reacción entre el CaO y la  $ZrO_2$  se encuentra limitado al resultar insuficiente la cantidad de CaO presente en dichos compositos.

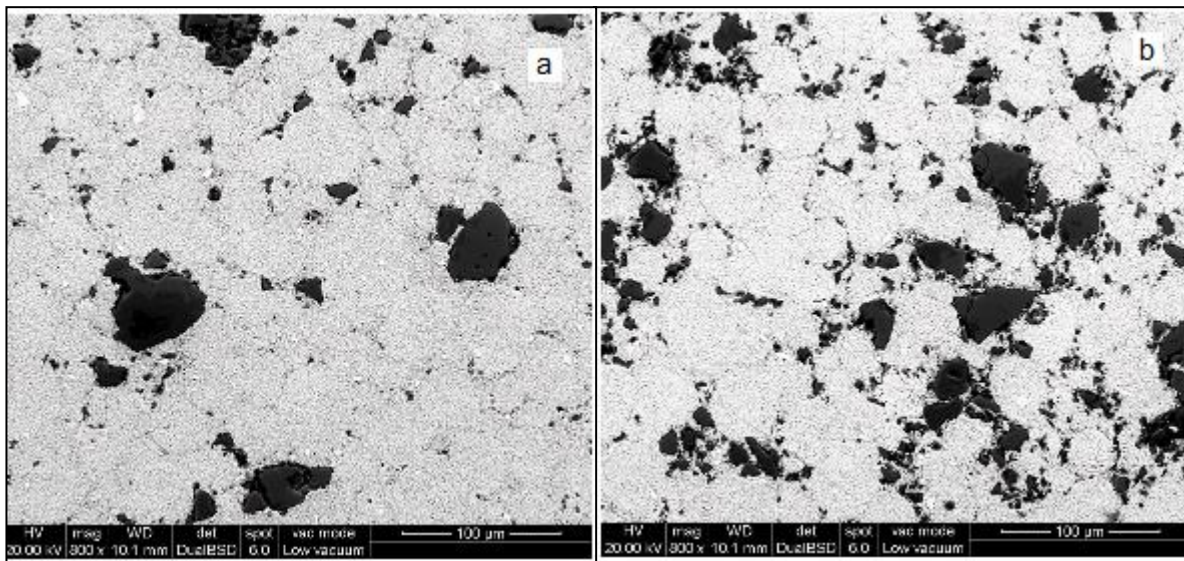


**Figura 5.3** Porcentaje de c- $ZrO_2$  en función del contenido de CaO para los compositos sinterizados entre 1200 y  $1600^\circ C$ .

En tanto para los compositos 15% molar el mayor contenido de CaO derivó en un mayor porcentaje de fase cúbica en relación a los compositos 5 % molar, siendo además significativo el efecto de la temperatura de sinterizado en el grado de estabilización de la fase zirconia: el porcentaje de c- $ZrO_2$  aumentó desde 16% a 48 % entre 1200 y 1500 °C. Al considerar los compositos 50% molar el gran contenido de CaO determinó un alto grado de estabilización inclusive a bajas temperaturas de sinterizado: a 1200 °C y 1300°C se determinó un 67% de fase cúbica. A 1600 °C lógicamente el grado de estabilización fue total.

#### 5.4 Microestructura

En la figura 5.4 se muestran las imágenes obtenidas por MEB correspondientes a los cerámicos con 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1200 °C.

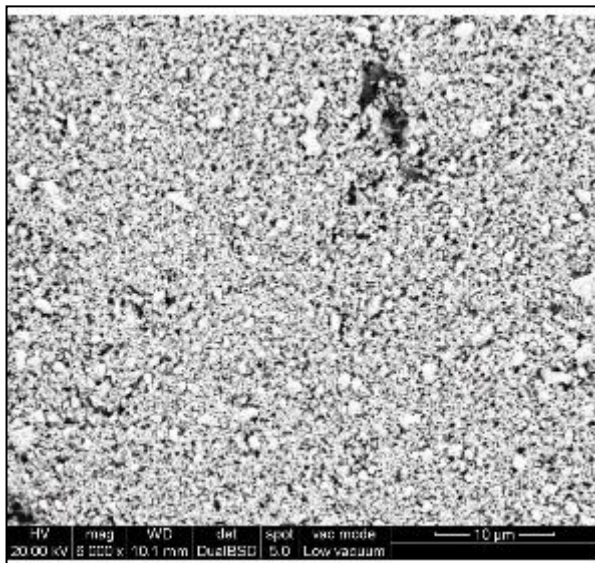


**Figura 5.4:** MEB de los compositos a) 5 y b) 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1200 °C.

En ambos casos se observa una matriz porosa de granos finos de zirconia monoclínica (fase clara continua) que constituye la fase mayoritaria en estos compositos conteniendo pequeña cantidad de aglomerados de granos gruesos de  $CA_2$  (fase gris discontinua, originaria del cemento) de diversos tamaños variando entre 8-50  $\mu m$  que se encuentran dispersos a lo largo de la matriz. La cantidad de dichos aglomerados resultó mayor para los compositos con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  de acuerdo al mayor contenido de cemento. A la vez se detectaron también aunque en escasa cantidad aglomerados muy pequeños de partículas finas de m- $ZrO_2$  (fase blanca clara) correspondientes al polvo de partida.

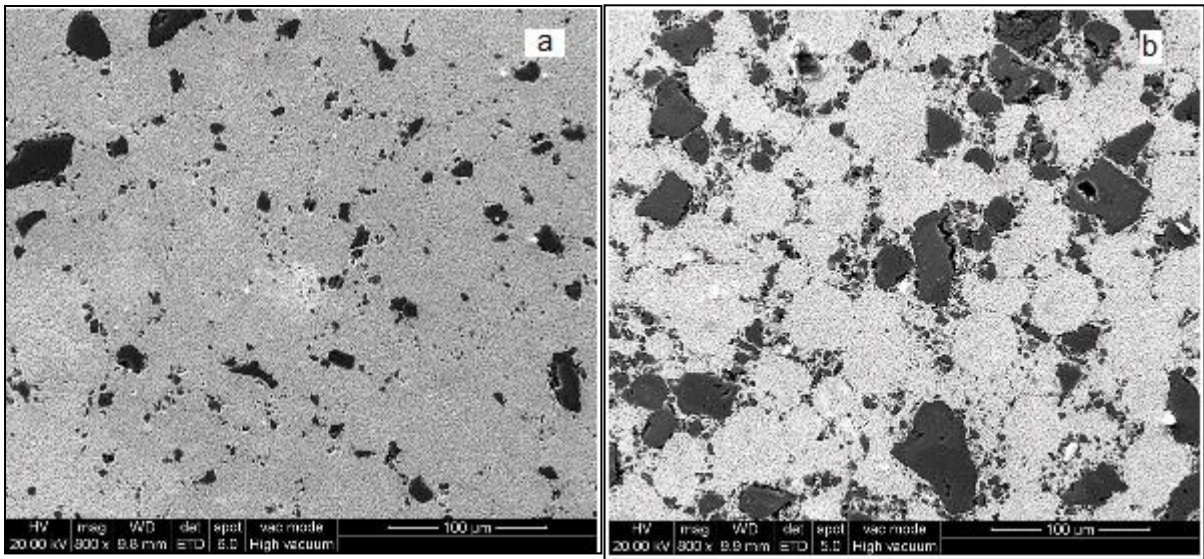
La porosidad de la matriz es producto de la débil interconexión entre granos de m- $ZrO_2$  por efecto de la baja temperatura de sinterizado. A 1200 °C el sinterizado es incipiente, es decir, se encuentra en su etapa inicial.

En esta etapa las partículas comienzan a unirse entre sí mediante la formación de cuellos. Los poros presentan una estructura continua y abierta, tal como se observa en la figura 5.5.



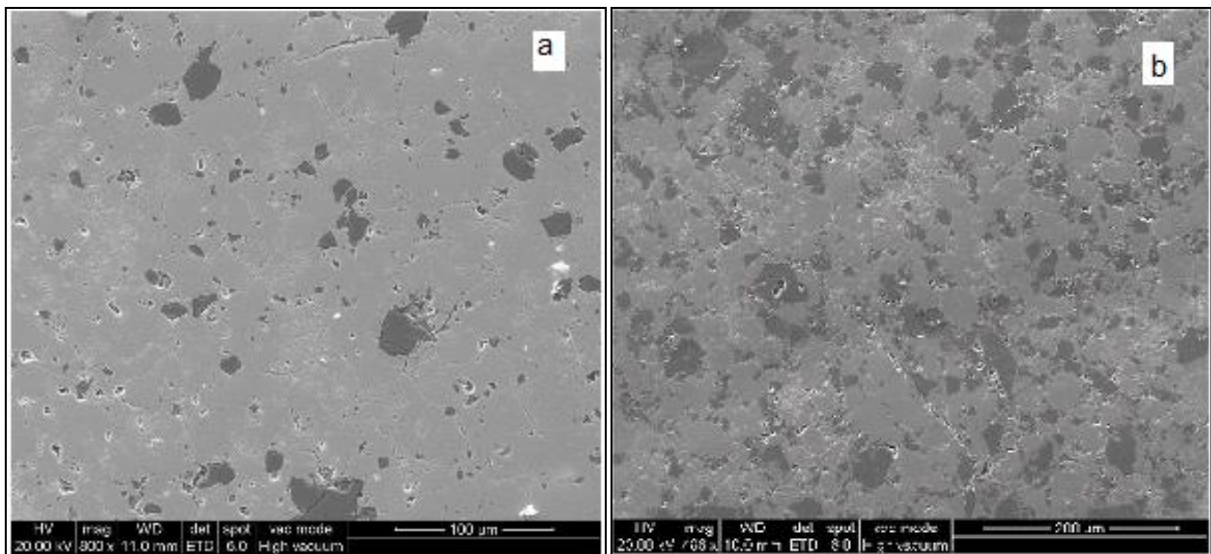
**Figura 5.5:** matriz porosa de m- $ZrO_2$  de grano fino.

Por otra parte, si bien la fase  $CA_2$  presenta un alto grado de porosidad debido a su baja densidad producto de su granulometría, su contribución a la porosidad total resulta prácticamente despreciable debido a que se presenta en muy escasa proporción para las composiciones citadas. En la figura 5.6 se muestran las imágenes obtenidas por MEB correspondientes a los compositos con 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1300 °C. No se observaron diferencias apreciables en la configuración microestructural de estos compositos con respecto a la correspondiente a 1200 °C, lo que indica que a 1300 °C el grado de sinterizado continúa siendo deficiente (matriz porosa de granos finos de m- $ZrO_2$ ). Únicamente se apreció una disminución de la cantidad de aglomerados de polvos finos de m- $ZrO_2$  por efecto térmico. A la vez la similitud entre las microestructuras de los compositos 5 y 15% molar sinterizados a 1200 y 1300 °C puede explicarse también por la similitud de composición: solamente se incrementó de manera leve la formación de fase c- $ZrO_2$  en el composito con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1300 °C, aunque la fase m- $ZrO_2$  continuó siendo la fase mayoritaria. Por otra parte para el composito con 5% de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1300 °C se observó aunque en pequeña magnitud la aparición de microgrietas aisladas y de corta extensión a lo largo de la matriz de m- $ZrO_2$ , producto de la transformación martensítica m-t que ocurre en dicha fase tras el enfriamiento que procede luego del sinterizado y que deriva en un cambio volumétrico del 3-5% ocasionando tensiones que derivan en el citado fenómeno.



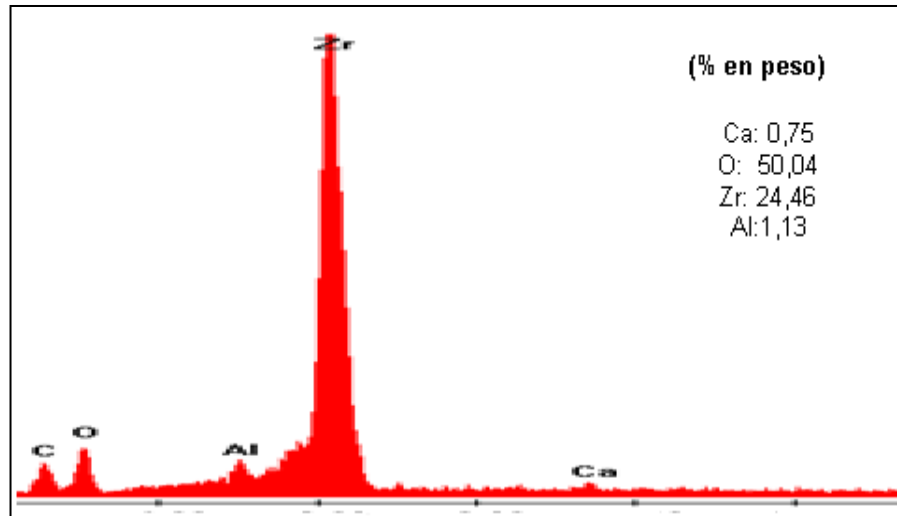
**Figura 5.6:** MEB de los compositos a) 5 y b) 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1300 °C.

En la figura 5.7 se muestran las imágenes obtenidas por MEB correspondientes a los cerámicos con 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1400 °C.

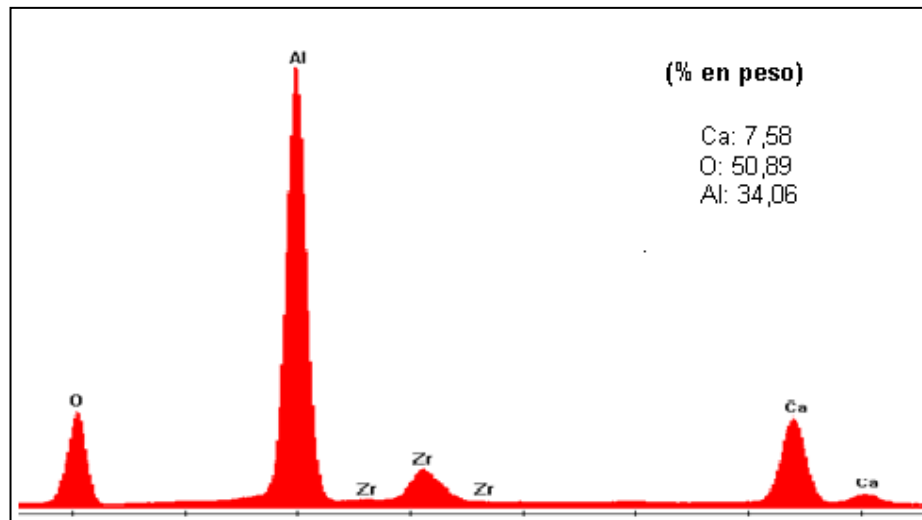


**Figura 5.7** SEM de los compositos a) 5 y b) 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1400 °C.

En las figuras 5.8 y 5.9 se muestran los espectros obtenidos por EDAX, correspondientes al composito 5 % molar ZCF sinterizado a 1400 °C. La cuantificación de los elementos químicos en cada fase verificó la presencia de  $m-ZrO_2$  (granos claros) y de  $CA_2$  (granos oscuros).



**Figura 5.8** MEB-EDAX sobre granos claros del cerámico 5% molar ZCF sinterizado a 1400 °C.



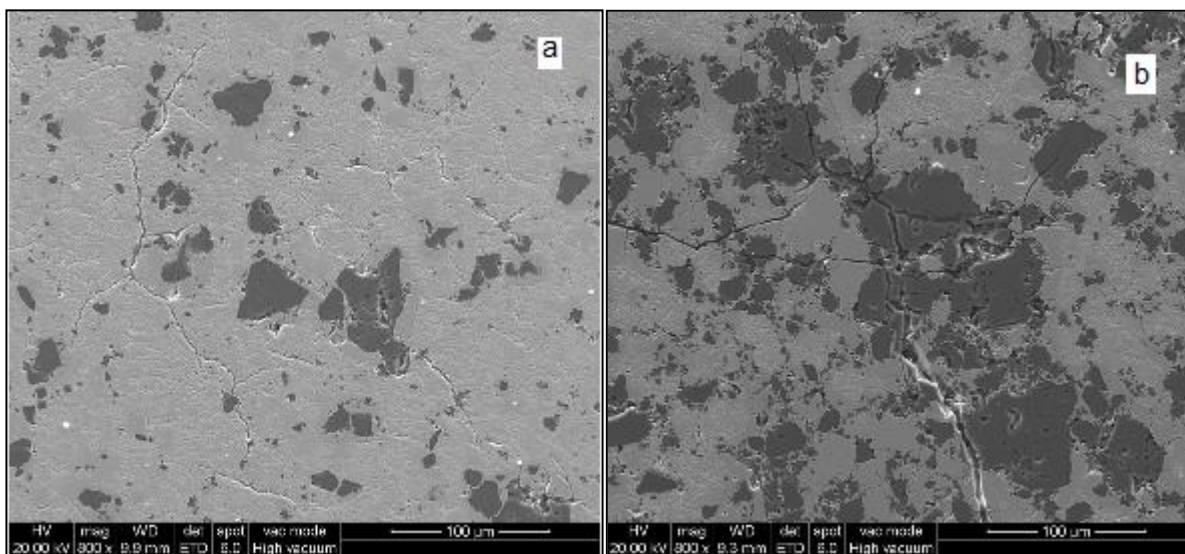
**Figura 5.9** MEB-EDAX sobre granos oscuros del cerámico 5% molar ZCF sinterizado a 1400 °C.

La configuración de las fases en los compositos sinterizados a 1400 °C resultó similar a la observada a 1200 y 1300 °C aunque en ambos casos se observó una notable reducción de la porosidad como producto de la mayor efectividad de sinterizado a 1400 °C.

A esta temperatura la matriz de  $m$ - $ZrO_2$  se presenta compacta (densa) lo que indica un intenso grado de interconexión entre granos.

Al igual que a 1300 °C se observó un microagrietamiento de igual magnitud: microgrietas aisladas y de pequeña extensión a lo largo de la matriz de m- $ZrO_2$ , efecto de la transformación martensítica m-t propia de la matriz.

En los compositos con 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1500 °C (figura 5.10) se observó una marcada intensificación del microagrietamiento en relación a lo observado a 1400 °C: las microgrietas resultaron de mayor profundidad y extensión a lo largo de la matriz densa de m- $ZrO_2$  abarcando además los granos de  $CA_2$ . Esto sugiere que el efecto de las tensiones residuales originadas durante la transformación martensítica m-t es acentuado por efecto térmico.



**Figura 5.10:** MEB de los compositos a) 5 y b) 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1500 °C.

En las figuras 5.11 y 5.12 se muestran las imágenes obtenidas por MEB correspondientes a los cerámicos con 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1600 °C.

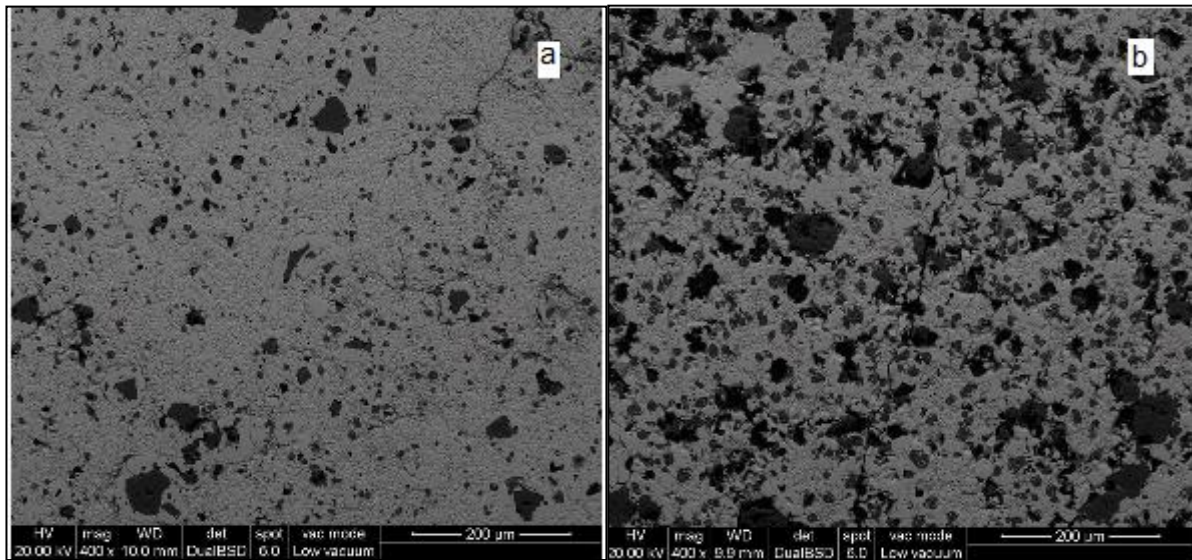
A esta temperatura ocurre la fusión del CA, fase originaria del cemento, por lo que la alta porosidad observada puede explicarse por la presencia de fase líquida.

En la microestructura se observa una matriz porosa compuesta por granos finos de m- $ZrO_2$  y c- $ZrO_2$  conteniendo aglomerados de granos gruesos de  $CA_2$  dispersos a lo largo de la matriz que a su vez se encuentran rodeados por fase c- $ZrO_2$ . Por otra parte 1600 °C se ve notablemente favorecida la formación de fase cúbica al activarse los procesos difusionales involucrados en la reacción de estabilización de la  $ZrO_2$  (reacción en estado sólido entre el CaO y la  $ZrO_2$ ).

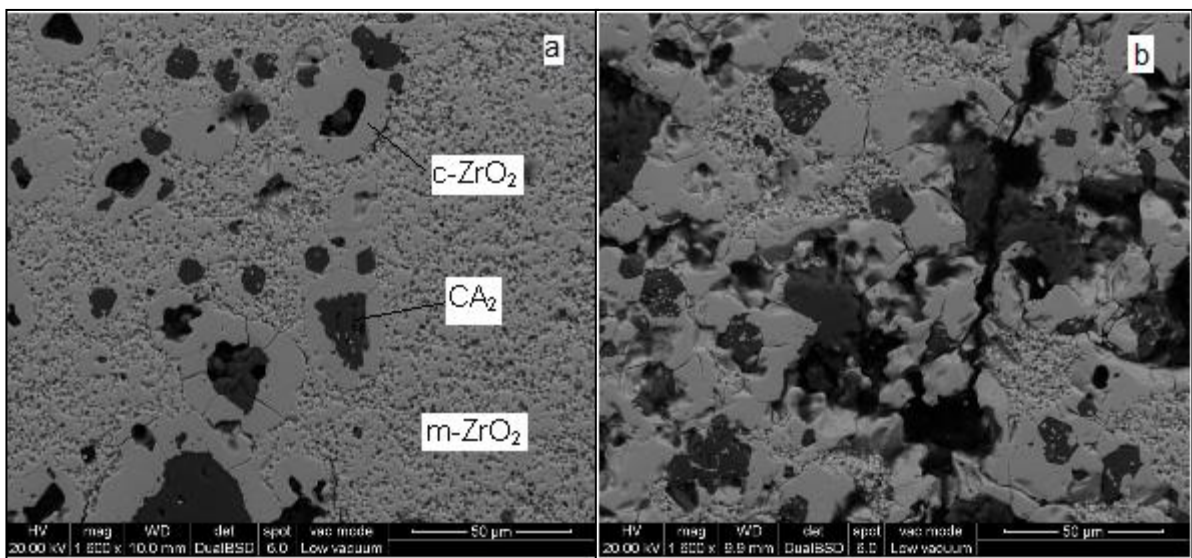
La fase c- $ZrO_2$  (de mayor densidad en comparación a la fase m- $ZrO_2$ ) se concentró mayormente en la zona de reacción, rodeando las partículas de  $CA_2$ .

A la vez como puede observarse claramente en las imágenes obtenidas por MEB que se muestran en la figura 5.12 para los compositos estudiados la cantidad de

fase c- $ZrO_2$  resultó notablemente superior en el compuesto con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  en relación al compuesto con 5% molar lo que se condice con los resultados obtenidos por el método de Garvie y Nicholson que determinó un 30% y un 80% de fase cúbica relativa a la fase zirconia respectivamente.



**Figura 5.11:** MEB de los compositos a) 5 y b) 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1600 °C.



**Figura 5.12:** MEB con detalle de los compositos a) 5 y b) 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1600 °C.

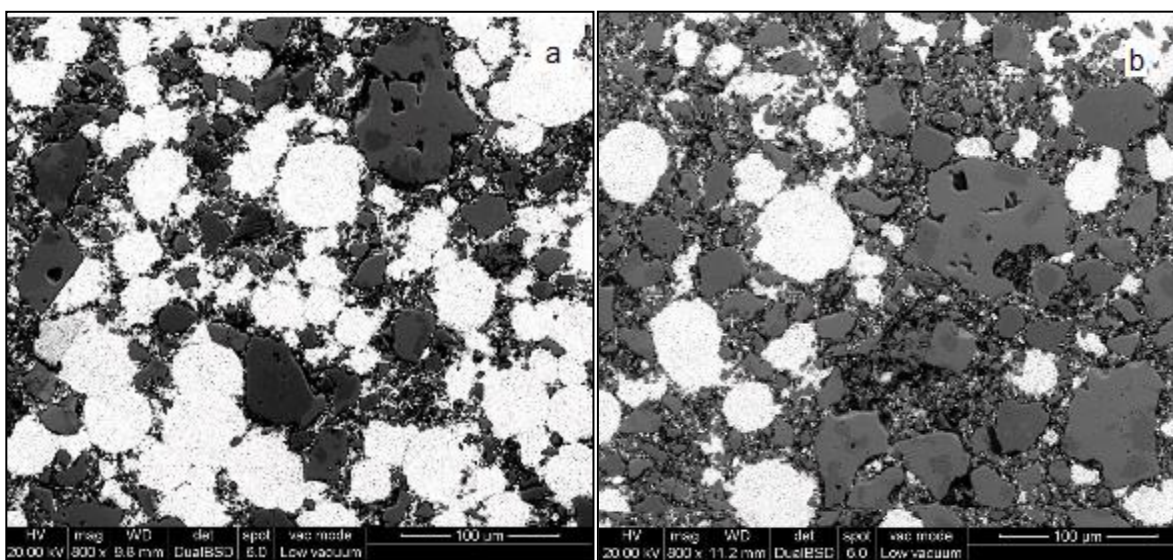
A la vez a esta temperatura se observó la presencia de agrietamiento que puede explicarse por la incidencia de dos factores: la transformación martensítica de la



m- $ZrO_2$  y las tensiones originadas por ser muy diferentes los coeficientes de dilatación de la fase c- $ZrO_2$  y del  $CA_2$  ( $10 \cdot 10^{-6}$  y  $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  respectivamente) (Skinner y Johnston, 1953; Suzuki y Ohji, 2004).

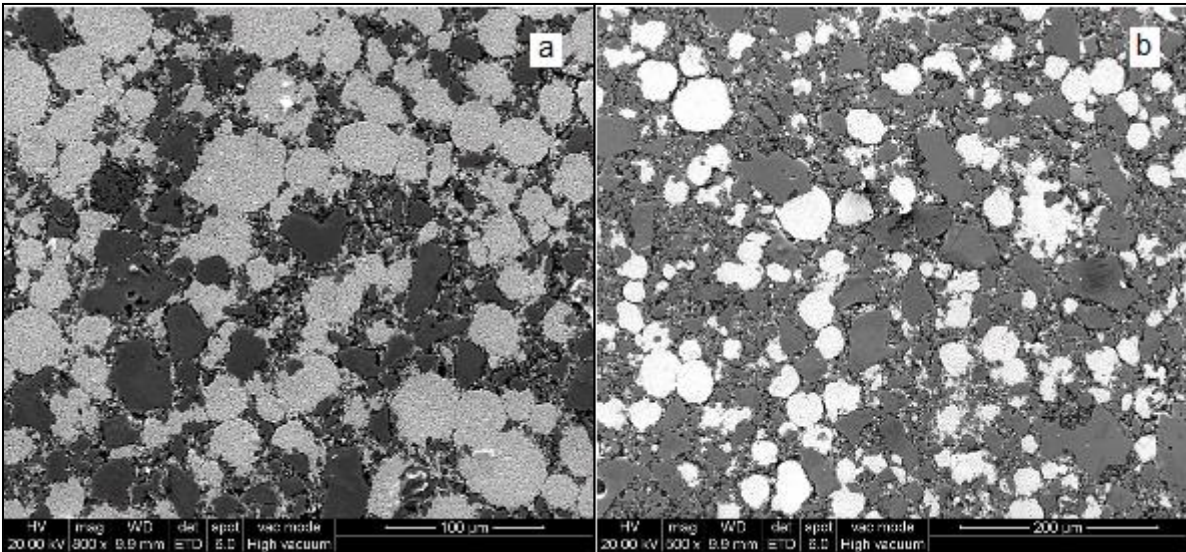
Hasta aquí se analizó la microestructura de los compositos de bajo cemento sinterizados entre 1200 y 1600  $^\circ\text{C}$ .

Para los compositos con mayor contenido de cemento, 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  la presencia de gran cantidad de fase  $CA_2$  determinó un cambio en la configuración microestructural con respecto a los compositos de menor contenido de cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) en los que la fase mayoritaria era la m- $ZrO_2$  (constituyendo la matriz) y la cantidad de  $CA_2$  resultaba escasa. A la vez el efecto del mayor contenido de cemento en los compositos favoreció la formación de fase cúbica dada la mayor concentración de CaO disponible para la reacción correspondiente. A 1200  $^\circ\text{C}$  se observa una microestructura de gran porosidad consistente en el entrecruzamiento granos de m- $ZrO_2$ , c- $ZrO_2$  y granos gruesos de  $CA_2$ , y grandes aglomerados de polvos finos de m- $ZrO_2$  y también de  $CA_2$  (figura 5.13).



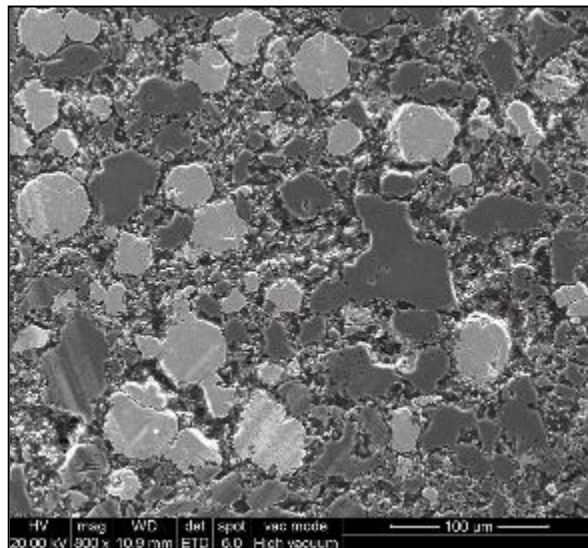
**Figura 5.13:** MEB de los compositos a) 30 y b) 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1200  $^\circ\text{C}$ .

La débil interconexión entre partículas de m- $ZrO_2$  y la baja densidad de la fase  $CA_2$  acentuada por la baja temperatura de sinterizado contribuyen a la porosidad. El grado de sinterizado resultó incipiente a esta temperatura. La única diferencia notable entre ambos compositos reside en el contenido de  $CA_2$  que resulta notablemente superior en el composito con 50% molar de CaO que presenta al  $CA_2$  como fase mayoritaria. A 1300  $^\circ\text{C}$  se presentó una microestructura similar a la correspondiente a 1200  $^\circ\text{C}$  para ambos compositos (figura 5.14). Cabe señalar que para estas composiciones en el rango de tratamiento térmico citado no se presentó microagrietamiento, debido lógicamente al bajo contenido de m- $ZrO_2$ .



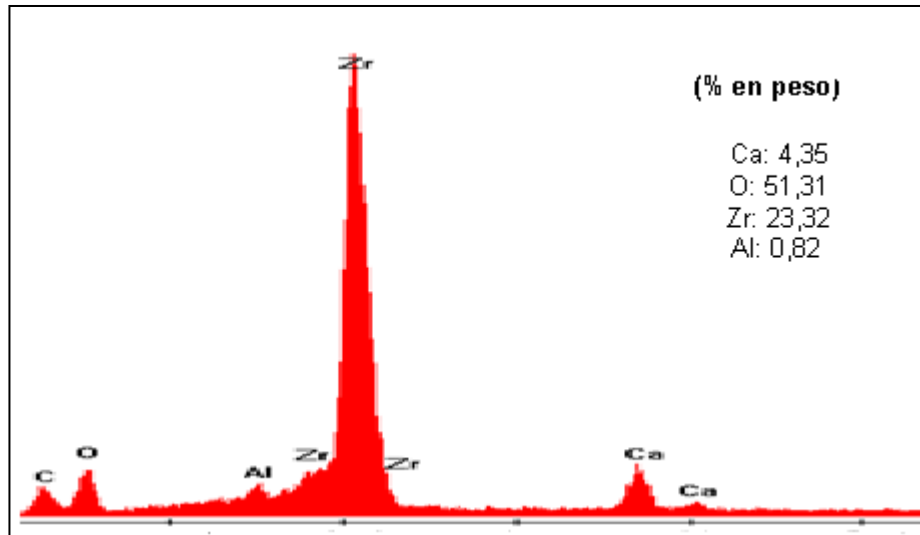
**Figura 5.14:** MEB de los compositos a) 30 y b) 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1300 °C.

A 1400 °C se observó una notable reducción de la porosidad producto de la alta efectividad del sinterizado a esta temperatura (figura 5.15).

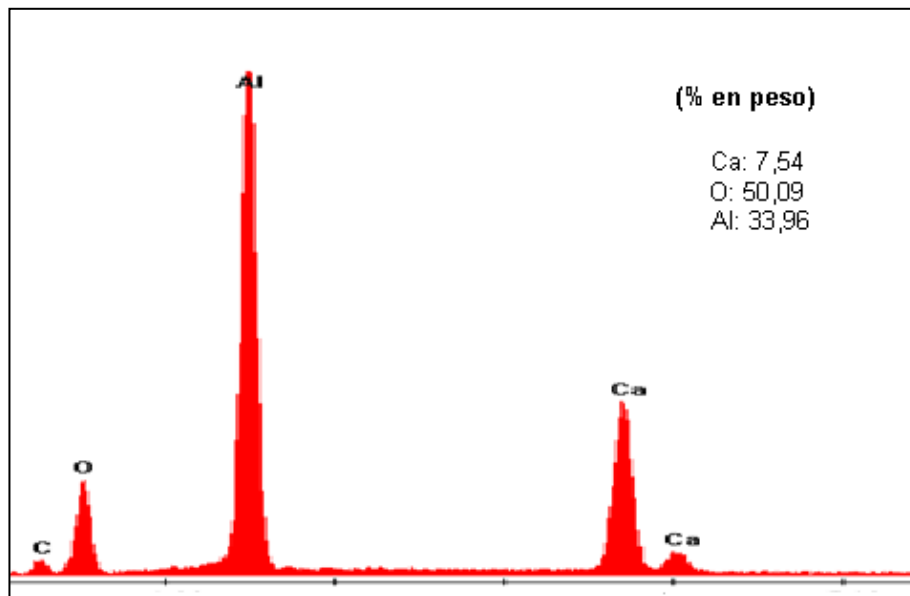


**Figura 5.15:** MEB del composito 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1400 °C.

En las figuras 5.16 y 5.17 se muestran los espectros obtenidos por MEB-EDAX, correspondientes al composito 50 % molar ZCF sinterizado a 1400 °C.



**Figura 5.16** MEB-EDAX sobre granos claros del cerámico 50% molar ZCF sinterizado a 1400 °C.

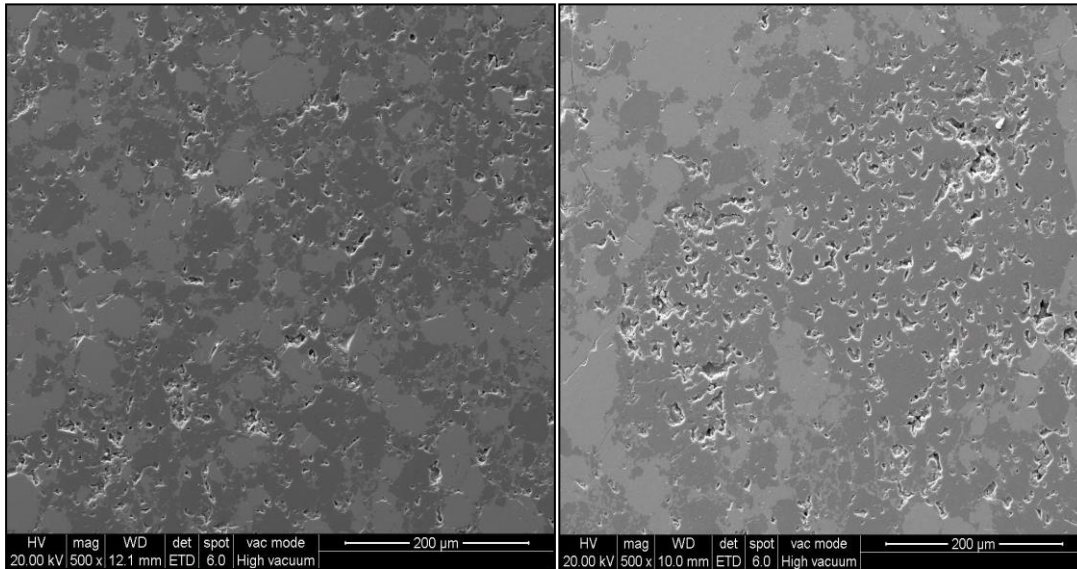


**Figura 5.17** MEB-EDAX sobre granos oscuros del cerámico 50% molar ZCF sinterizado a 1400 °C.

La cuantificación de los elementos químicos en cada fase verificó la presencia de  $c$ - $ZrO_2$  (granos claros) y de  $CA_2$  (granos oscuros).

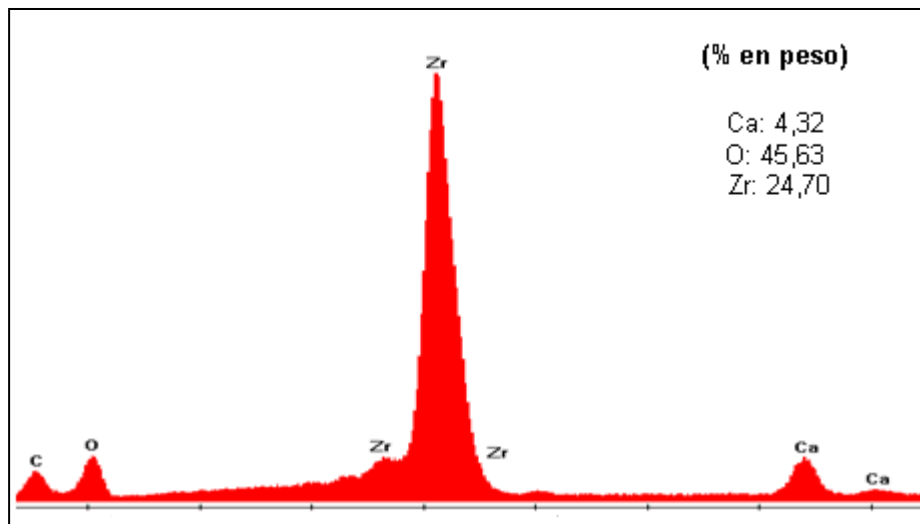
La interconexión entre partículas de  $ZrO_2$  se intensificó notablemente en comparación a lo observado a temperaturas inferiores de sinterizado. Cabe recordar que a esta temperatura el efecto combinado del alto contenido de CaO y del tratamiento térmico derivaron en un elevado grado de estabilización de la fase  $m$ - $ZrO_2$  como fase cúbica: en ambos compositos se determinó un 80% de dicha

fase por el método de Garvie y Nicholson. En tanto a 1500 °C (figura 5.18) se observó un pronunciado incremento de la porosidad que puede estar relacionado con la posible formación de fase líquida ocasionada por la presencia de impurezas del cemento.

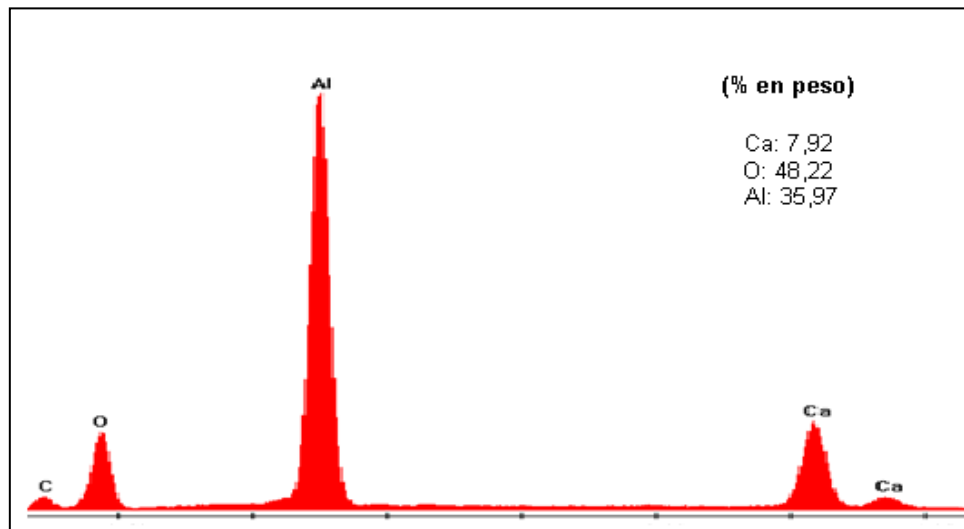


**Figura 5.18:** MEB de los compositos a) 30 y b) 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1500 °C.

En las figuras 5.19 y 5.20 se muestran los espectros obtenidos por EDAX, correspondientes al composito 30 % molar ZCF sinterizado a 1500 °C.



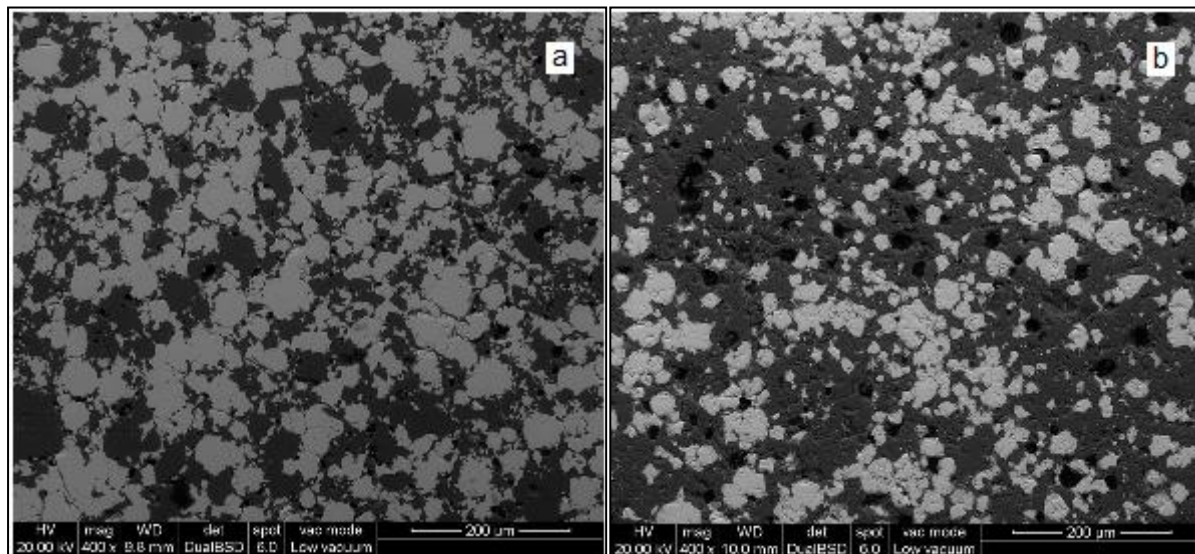
**Figura 5.19** MEB-EDAX sobre granos claros del cerámico 30% molar ZCF sinterizado a 1500 °C.



**Figura 5.20** MEB-EDAX sobre granos oscuros del cerámico 30% molar ZCF sinterizado a 1500 °C.

La cuantificación de los elementos químicos en cada fase verificó la presencia de  $c\text{-ZrO}_2$  (fase clara) y de  $CA_2$  (fase oscura).

A 1600 °C la microestructura para los compositos con 30 y 50% molar consistió en un entrecruzamiento entre aglomerados densos de granos de  $c\text{-ZrO}_2$  y aglomerados de granos gruesos de  $CA_2$ , presentando una elevada porosidad efecto de la formación de fase líquida (a esta temperatura funde el CA que no reaccionó).



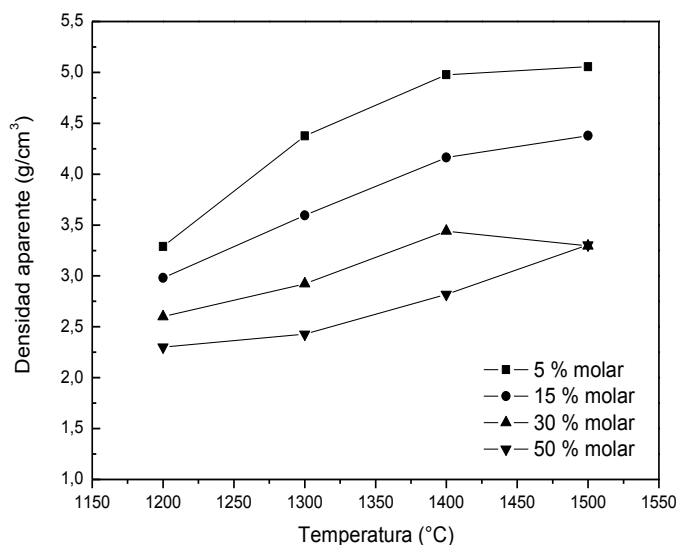
**Figura 5.21:** MEB de los compositos a) 30 y b) 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1600 °C.

Los poros presentan forma circular y se encuentran entre granos, apareciendo principalmente en la fase  $CA_2$ , mayoritaria en el composito con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ , por lo que este resulta de mayor porosidad en relación al composito con 30% molar.

## 5.5 Evolución del sinterizado en función del tratamiento térmico y del cambio de composición

### 5.5.1 Densidad aparente y relativa.

La densidad aparente se midió utilizando el método de inmersión en mercurio. La evolución del tratamiento térmico determinó un lógico incremento del grado de densificación para los distintos compositos, tal como se puede ver en la figura 5.22, de efecto más pronunciado entre 1200 y 1400°C. Por otra parte, los compositos con 5 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1400 y 1500 °C presentaron una densidad elevada de  $5g/cm^3$ , cercana a la densidad teórica de la m- $ZrO_2$  ( $5,6 g/cm^3$ ) de acuerdo a su composición: 80% en volumen de m- $ZrO_2$ . Esto indica un óptimo grado de sinterizado para dichos compositos en el rango de temperatura citado.



**Figura 5.22** Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la densidad aparente de los distintos compositos.

A la vez se observó para cada temperatura de sinterizado una disminución de la densidad al aumentar el contenido de cemento en el cerámico por efecto del incremento de la cantidad de fase  $CA_2$  (fase de densidad inferior que la fase zirconia). Así el cerámico de mayor contenido de cemento (50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) con 70% en volumen de fase  $CA_2$  (fase cuya densidad teórica es de 3,1

$g/cm^3$ ) presentó la densidad más baja relativa a los restantes cerámicos para las distintas temperaturas de sinterizado, que varió entre 2,3 y  $3,3 g/cm^3$  en el rango entre 1200 y 1500 °C.

En tanto a 1500 °C presentó una densidad de  $3,3 g/cm^3$  que resultó notablemente inferior a la densidad del cerámico con 5% molar de  $5 g/cm^3$  de lo que se deduce la fuerte influencia de la composición en el grado de densificación inclusive a altas temperaturas de tratamiento térmico.

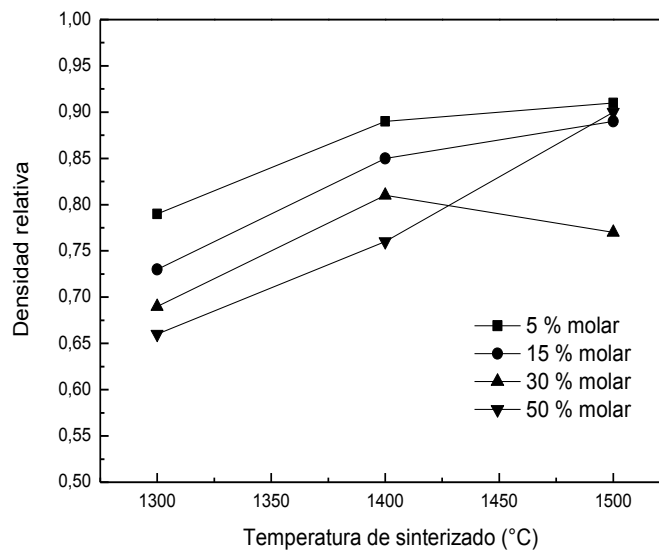
La densidad relativa se calculó como la razón entre la densidad aparente y la densidad teórica. En general varió entre 0.66 y 0.9 en función de la composición y de la temperatura de sinterizado.

Para los distintos compositos la densidad relativa sufrió un incremento notable con el aumento de la temperatura de sinterizado entre 1300 y 1400 °C, como puede observarse en la figura 5.23.

A la vez se notó un incremento de la densidad relativa al disminuir el contenido de CaO en los compositos.

En tanto entre 1400 y 1500°C no se notó un cambio apreciable de la densidad relativa excepto al considerar el cerámico con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  cuya densidad se incrementó desde 0.76 a 0.9.

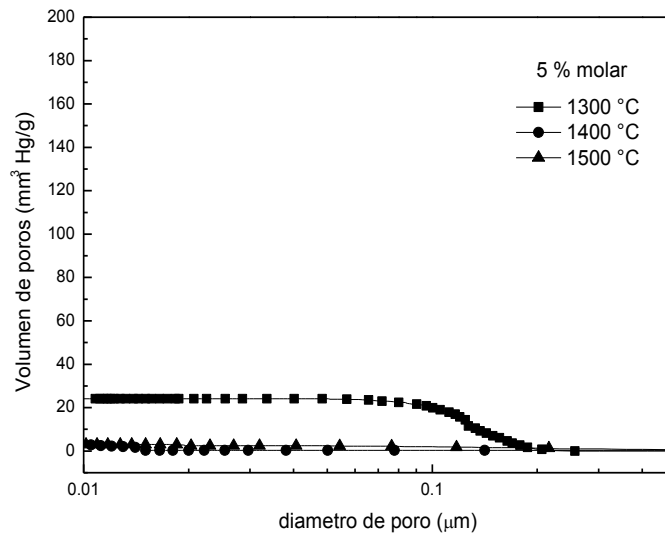
En este rango de temperatura el composito con menor contenido de cemento (5 % molar de CaO en  $ZrO_2$ ) presentó una densidad relativa de 0,90 lo que indica que el sinterizado alcanzó la etapa final. En tanto a 1500°C, por efecto de la elevada temperatura los compositos con 15 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  también presentaron una densidad relativa de 0.9, mientras que el cerámico con 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  presentó una densidad relativa inferior de 0.77.



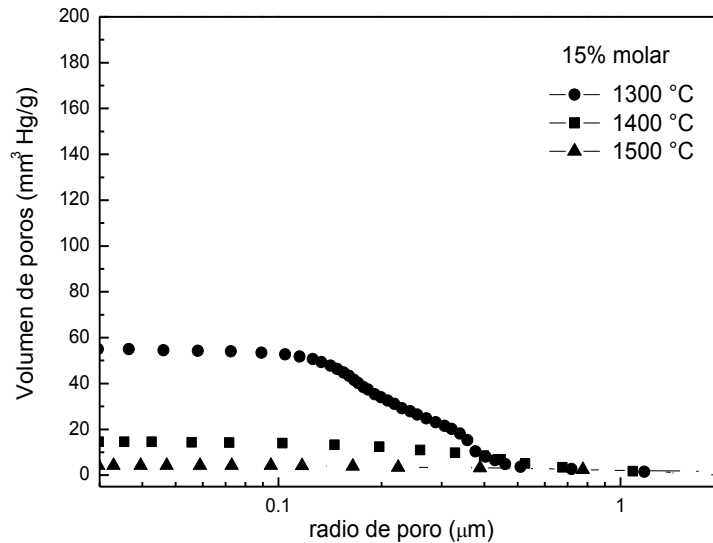
**Figura 5.23** Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la densidad relativa de los compositos con distintos contenidos de CaO.

### 5.5.2 Distribución de volumen y tamaño de poros.

En las figuras 5.24 a 5.27 se muestran las curvas de distribución de volumen de poros obtenidas por porosimetría de mercurio para los compositos con 5, 15, 30 y 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1500 °C.

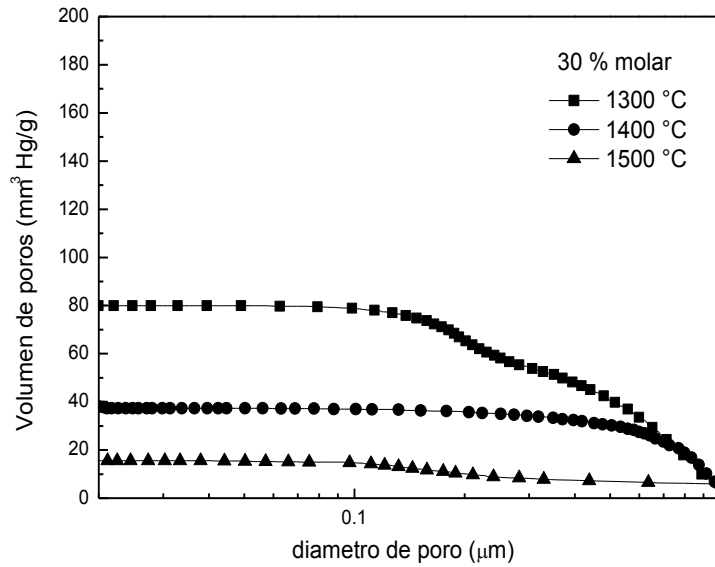


**Figura 5.24** Curvas de distribución de tamaños de poros en función de la temperatura de sinterizado para los compositos con 5 % molar de CaO en  $ZrO_2$

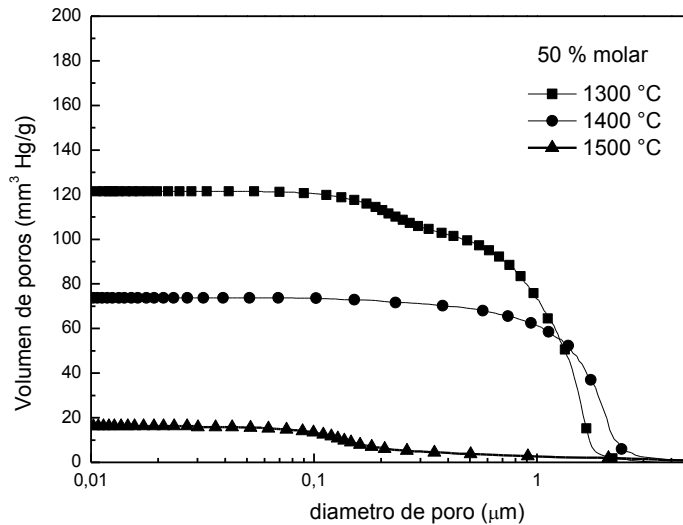


**Figura 5.25** Curvas de distribución de tamaños de poros en función de la temperatura de sinterizado para los compositos con 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$





**Figura 5.26** Curvas de distribución de tamaños de poros en función de la temperatura de sinterizado para los compositos con 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$

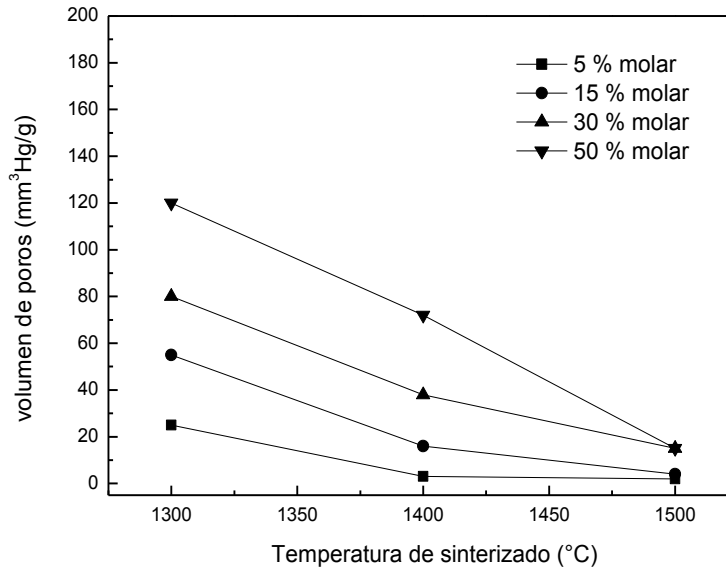


**Figura 5.27** Curvas de distribución de tamaños de poros en función de la temperatura de sinterizado para los compositos con 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$

El volumen de mercurio intruido (volumen de poros abiertos) varió entre 2 y 120 mm<sup>3</sup>/g en función de la composición y de la temperatura de sinterizado.

En general el volumen de poros para cada composito disminuyó de manera apreciable con la evolución del tratamiento térmico en el rango citado, como lógica consecuencia del avance del sinterizado (reducción de la porosidad).

A la vez se observó en general un notable incremento del volumen de poros abiertos al aumentar el contenido de cemento de los compositos, lo que puede explicarse debido al menor grado de empaquetamiento entre partículas en el compacto en verde. El comportamiento mencionado se puede observar con mayor claridad en la figura 5.28 en la que se representa el máximo volumen de poros abiertos de cada composito en función de la temperatura de sinterizado.



**Figura 5.28** Volumen de poros abiertos en función de la temperatura de sinterizado para los compositos con 5, 15, 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$

Como puede observarse en dicha figura, el efecto del cambio de composición sobre el volumen de poros abiertos resultó apreciable para los compositos sinterizados a 1300 y 1400  $^{\circ}C$ , notándose como se anticipó un incremento de dicho parámetro al aumentar el contenido de cemento de los compositos. Esto se explica claramente por la diferente eficiencia de empaquetamiento entre partículas resultante de la variación de composición, dado que al aumentar el contenido de cemento relativo a la fase zirconia se indujo un cambio en la distribución de tamaño de partícula. Cabe recalcar en tal aspecto la gran magnitud de diferencia de tamaño de partícula de los polvos de cemento y de m- $ZrO_2$  de partida de  $d_{50}=13 \mu m$  y  $d_{50}=0.44 \mu m$ , lo que representa un tamaño promedio de partícula del cemento 30 veces superior al tamaño de partícula promedio de la m- $ZrO_2$ . De este modo el incremento del contenido de cemento en los compositos determinó una menor eficiencia de empaquetamiento entre partículas por efecto del aumento de tamaño de partícula, efecto que se hizo claramente visible en el incremento del volumen de poros abiertos determinado. El comportamiento citado se acentuó lógicamente al comparar los extremos de composición: el composito con 5 %

molar de CaO en  $ZrO_2$ , de mínimo contenido de cemento (compuesto en un 80% en volumen por m- $ZrO_2$ ) presentó un volumen de poros abiertos pequeños de 25 y 3  $mm^3Hg/g$  a 1300 y 1400 °C respectivamente, mientras que en el mismo rango de tratamiento térmico el composito con mayor contenido de cemento, 50% molar (compuesto por un 70% en volumen de  $CA_2$ ), el volumen de poros resultó notablemente superior variando entre 120 y 72  $mm^3Hg/g$ .

En el composito 5 % molar el sinterizado resultó de mayor efectividad debido al predominio de una única fase de tamaño de partícula pequeño que origina menor tamaño de poros que sinterizan más fácilmente: los poros pequeños se eliminan a menor temperatura. En general en los compositos con 30 y 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  que presentan una composición menos homogénea, el gran contenido de cemento determinó tal como se indicó una menor eficiencia de empaquetamiento.

En tanto en el composito con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  el efecto del pequeño contenido de cemento (30% en volumen de  $CA_2$ ) se hizo manifiesto solamente a 1300 °C, mientras que al evolucionar el tratamiento térmico hacia 1400 °C el volumen de poros abiertos resultó comparable al del composito 5 % molar.

A la temperatura de sinterizado de 1500 °C el volumen de poros abiertos resultó pequeño e independiente de la composición, lo que claramente indica un estado final del sinterizado.

En cuanto a la distribución de tamaño de poros se encontraron poros de tamaño (diámetro de poro) en un rango comprendido entre 0.01 y 2,5  $\mu m$  de acuerdo a la composición y la temperatura de sinterizado.

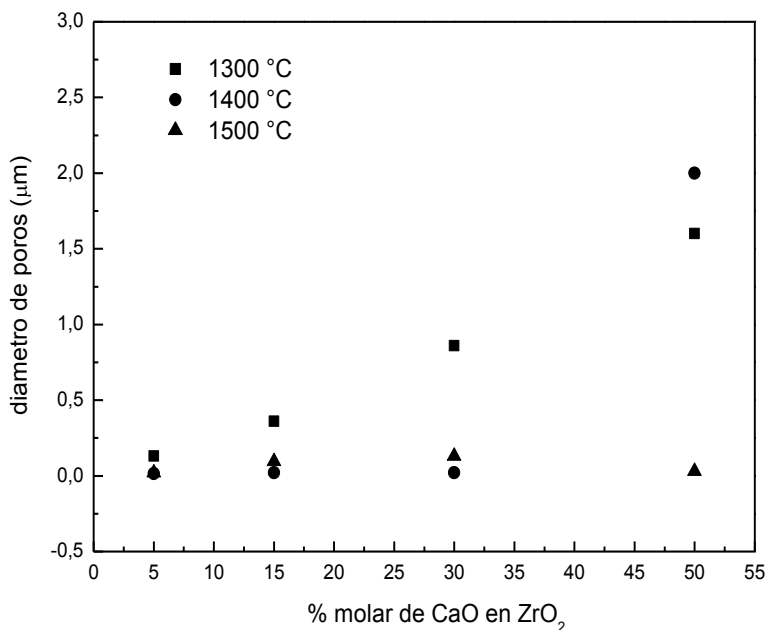
El composito 5 % molar sinterizado a 1300 °C presentó una distribución estrecha de tamaño de poro variable entre 0,05 y 0.2  $\mu m$ . Para esta misma composición la evolución del sinterizado derivó en un marcado estrechamiento de la distribución a 1400 y 1500 °C, determinándose una reducción del diámetro de poro hacia un tamaño de 0.02  $\mu m$ .

En tanto los compositos con mayor contenido de cemento (30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) sinterizados a 1300 °C presentaron una distribución bimodal de tamaño de poros, como puede apreciarse en las figuras 5.26 y 5.27 encontrándose poros de tamaño en un rango comprendido entre 0.1 y 0.3  $\mu m$  para el composito 30 % molar y entre 0.2 y 2  $\mu m$  para el composito 50 % molar, siendo notable en este último el ensanchamiento de la distribución hacia mayores tamaños de poros por encima de 1  $\mu m$ .

La distribución bimodal de tamaño de poros correspondiente a los compositos 30 y 50 % molar sinterizados a 1300 °C se debe posiblemente al efecto combinado de la baja temperatura de sinterizado (sinterizado incipiente) y la heterogeneidad de la composición.

En tanto a 1400 °C para el composito 50 % molar la distribución se amplió hacia tamaños de poros de 2,5  $\mu m$ , mientras que al evolucionar el tratamiento térmico hacia 1500 °C se observó un pronunciado estrechamiento de la distribución hacia tamaño de poros pequeños en un rango entre 0.03 y 0.1  $\mu m$ . El mismo efecto tuvo el sinterizado a 1500 °C para los compositos 30% molar acotándose la distribución hacia un tamaño de poro característico de 0.1  $\mu m$ .

El análisis previo se resume en la figura 5.29 en la que se muestra el diámetro de poro característico de la distribución de tamaño de poros de cada composito en función de la temperatura de sinterizado.



**Figura 5.29** Tamaño de poro característico en función de la temperatura de sinterizado para los compositos con 5, 15, 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$

Como puede verse en dicha figura, a 1300 °C debido al incipiente grado de sinterizado se observó una notable variación del tamaño de poro característico en función del contenido de cemento de los compositos. En tal sentido se determinó un aumento lineal del tamaño de poro característico desde 0,36 hasta 1,6 µm en función del cambio de composición desde 15 a 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ .

En tanto los compositos con 5, 15 y 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1400 y 1500 °C presentaron un tamaño de poro característico prácticamente similar entre 0,02 y 1 µm. A la vez el efecto del alto contenido de cemento en el composito 50 % molar determinó un tamaño de poro característico elevado de 2 µm a 1400 °C. Sin embargo en este caso el sinterizado a 1500 °C contrarrestó eficientemente el efecto de la composición, determinándose un tamaño de poro pequeño de 0,03 µm dentro del rango de tamaño de poro característico de los compositos de menor contenido de cemento.

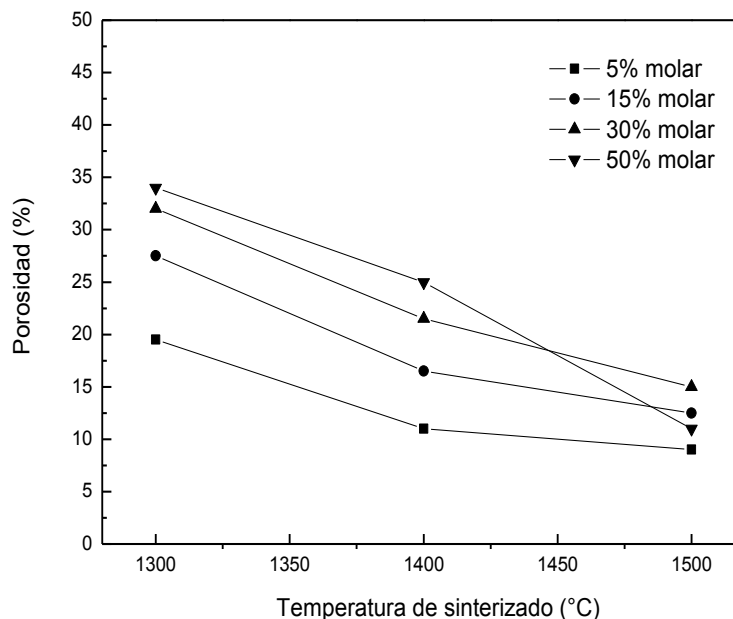
### 5.5.3 Porosidad total y abierta.

La porosidad total se calculó a partir de la densidad relativa y varió entre 9 y 34%. La evolución del tratamiento térmico, como puede observarse en la figura 5.30,

influyó de manera notable en la reducción de la porosidad para los distintos compositos, resultado que se condice con el mayor grado de densificación determinado al considerar el mismo efecto. Esta reducción de porosidad resultó ser en general de mayor magnitud entre 1300 y 1400 °C para los distintos compositos por la misma causa. Por otra parte, de manera análoga al evaluar el grado de densificación, no se determinó un cambio apreciable de porosidad entre 1400 y 1500 °C, excepto al considerar el cerámico con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  que presentó una reducción notable de la porosidad (desde 25 a 11%)

Al analizar el efecto de la composición se observa en general un incremento de la porosidad al aumentar el contenido de CaO en los compositos, lo cual puede explicarse por efecto de la disminución en el grado de densificación determinado por la presencia de mayor cantidad de fase  $CA_2$ .

De hecho a 1300 °C los compositos de mayor contenido de cemento (30 y 50 % molar) presentaron las porosidades más altas (de aproximadamente 35%). En el extremo opuesto las porosidades más bajas (en un orden del 10%) se determinó para el composito 5 % molar sinterizado entre 1400 y 1500 °C.



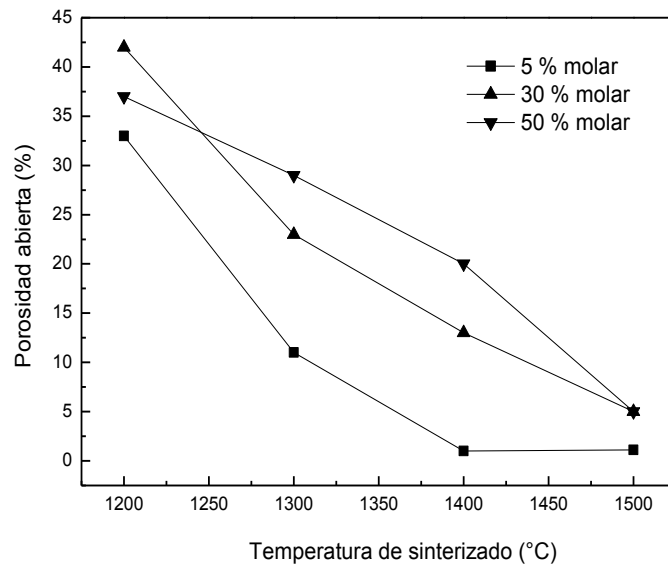
**Figura 5.30** Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la porosidad de los compositos con distintos contenido de CaO.

El tratamiento térmico entre 1300 y 1500 °C implicó una reducción de la porosidad desde 20 % a 9% para dichos compositos. La porosidad abierta se determinó por el método de intrusión de mercurio (figura 5.31)

Análogamente a lo observado al evaluar la porosidad total, se notó una reducción apreciable de la porosidad abierta por efecto de la evolución del tratamiento

térmico. Entre 1200 y 1500 °C la porosidad abierta varió entre 2 y 42,5% de acuerdo a la composición y temperatura de sinterizado (figura 5.31).

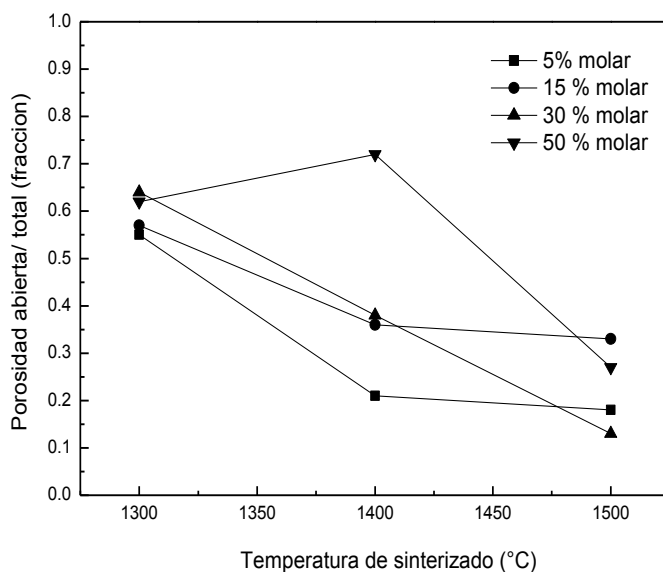
Cabe destacar que los compositos con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  (80% en volumen de fase m- $ZrO_2$ ) presentaron la menor porosidad en relación a los demás compositos para las distintas temperaturas de sinterizado. A 1200 °C se determinó una porosidad abierta entre 33 y 42,5 % superior a la determinada a mayores temperaturas para los distintos compositos, lo cual resulta coherente con el grado incipiente de sinterizado determinado a esta temperatura.



**Figura 5.31** Efecto de la temperatura de sinterizado en la porosidad abierta de los compositos con distinto contenido de CaO.

Entre 1400 y 1500 °C la porosidad abierta resultó en general baja variando en un rango aproximado entre 2 y 8%, excepto el composito con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1400 °C cuya porosidad abierta fue de 18%. Se observa además que a la temperatura de 1500 °C la porosidad abierta (2-4%) resulta independiente de la composición de los cerámicos (incluso el cerámico con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  presenta una porosidad abierta baja del 3%). En la figura 5.32 se representa la porosidad abierta relativa a la porosidad total para los compositos sinterizados entre 1300 y 1500 °C, que permite precisar la evolución del sinterizado, ya que la de dicho proceso implica una reducción de los poros abiertos (los poros se van cerrando a medida que avanza el sinterizado). En tal sentido, como se observa en dicha figura, a 1300 °C la porosidad abierta representó aproximadamente entre un 55 y 64% de la porosidad total de acuerdo a la composición (la fracción de poros abiertos se incrementó levemente con el contenido de cemento de los compositos). En tanto a 1400 °C la evolución del

tratamiento térmico derivó en una marcada reducción de la fracción de poros abiertos para los compositos con 5 a 30% molar de CaO en  $ZrO_2$ . En particular el composito 5% molar presentó tan solo un 20% de porosidad abierta, mientras que en los compositos 15 y 30% molar el mayor contenido de  $CA_2$  determinó una fracción de poros abiertos similar de aproximadamente 37%.



**Figura 5.32** relación entre la porosidad total y abierta en función de la temperatura de sinterizado para los distintos compositos.

Cabe destacar que la pequeña fracción de porosidad abierta correspondiente al composito 5% molar sinterizado a 1400 °C comprueba el óptimo grado de densificación para dicha composición que se hizo evidente, como se detalló anteriormente en la baja porosidad total determinada a esta temperatura de aproximadamente 11%. A la vez a esta misma temperatura el composito 50% molar presentó una porosidad abierta relativa a la porosidad total del 70% lo que indica un grado bajo de densificación por efecto del alto contenido de cemento.

Por otra parte, la evolución del tratamiento térmico desde 1400 a 1500 °C incidió únicamente en un mejor sinterizado para los compositos con mayor contenido de cemento (30 y 50% molar) en los cuales se observó una pronunciada reducción de la fracción de poros abiertos: la porosidad abierta representó aproximadamente un 13 y 27% de la porosidad total respectivamente.

## 5.6 Propiedades mecánicas

### 5.6.1 Evaluación del módulo de elasticidad en función del grado de densificación y de la composición de los compositos.

Como se mencionó en el capítulo 1 (Introducción) el módulo elástico es una de las propiedades mecánicas más importantes en cuanto a la evaluación de la integridad estructural de los materiales cerámicos.

El módulo de elasticidad ( $E$ ) de los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C, determinado por la técnica de excitación por impulso, presentó una gran variación de acuerdo a la composición y temperatura de sinterizado, lo cual resulta lógico de acuerdo a su dependencia con las variables de sinterizado antes analizadas (contracción, densidad, porosidad).

En este análisis se evaluó el módulo de elasticidad relativo de los compositos, que se refiere al cociente entre el módulo de elasticidad medido y el módulo de elasticidad a porosidad nula ( $E_0$ ). Este último se calculó para cada composito considerando la regla de las fases a partir de la fracción en volumen estimada analíticamente y el módulo de elasticidad a porosidad nula de cada fase ( $E_{of}$ ) que se presenta en la tabla 5.1 (Nonnet et al., 2001; Obregón et al., 2011; Pabst et al., 2004).

**Tabla 5.1** Valores de  $E_0$  para las fases presentes en los cerámicos.

	m- $ZrO_2$	c- $ZrO_2$	$CA_2$	$CaZrO_3$
$E_{of}$ (GPa)	200	218	124	231

El módulo de elasticidad a porosidad nula ( $E_0$ ) varió entre 153 y 192 GPa.

El módulo de elasticidad relativo  $E/E_0$  representa una medida directa del efecto de la porosidad sobre el módulo elástico. El efecto del tratamiento térmico y de la porosidad entre 1300 y 1400 °C sobre el módulo de elasticidad relativo ( $E/E_0$ ) para los compositos 5, 15, 30 y 50% molar de CaO se muestra en la tabla 5.2.

Se observó un incremento de  $E/E_0$  entre 1300 y 1400 °C para cada composito como lógica consecuencia de la reducción de la porosidad determinada en cada caso.

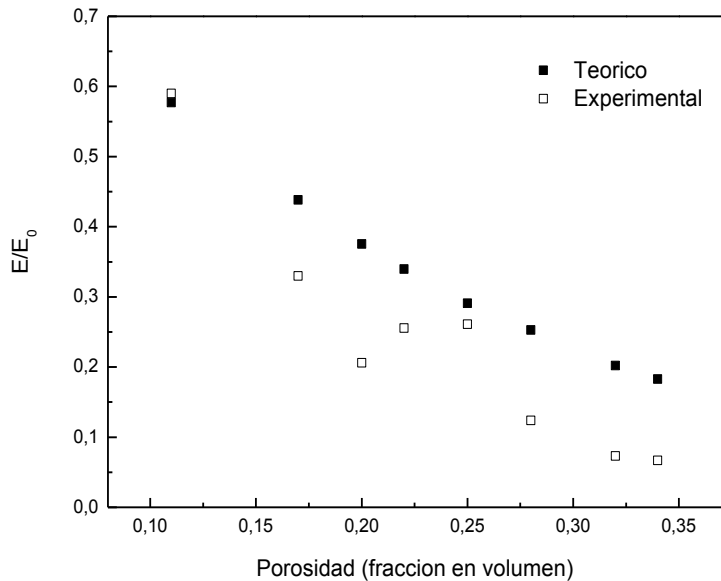
**Tabla 5.2** Porosidad y módulo elástico relativo de los compositos.

Temperatura (°C)	% molar de CaO en $ZrO_2$	Porosidad (fracción en volumen)	( $E/E_0$ ) experimental
1300 °C	5	0.2	0.21
	15	0.28	0.12
	30	0.32	0.07
	50	0.34	0.07
1400 °C	5	0.11	0.59
	15	0.17	0.33
	30	0.22	0.26
	50	0.25	0.26



En general los compositos sinterizados a 1300 °C presentaron un bajo módulo de elasticidad relativa en comparación a los sinterizados a 1400 °C como consecuencia de su mayor porosidad

En la figura 5.33 se compara el efecto de la porosidad en el módulo de elasticidad relativo de los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C con el predicho por un modelo teórico que propone una relación exponencial entre  $(E/E_0)$  y la porosidad (Spriggs, 1961).



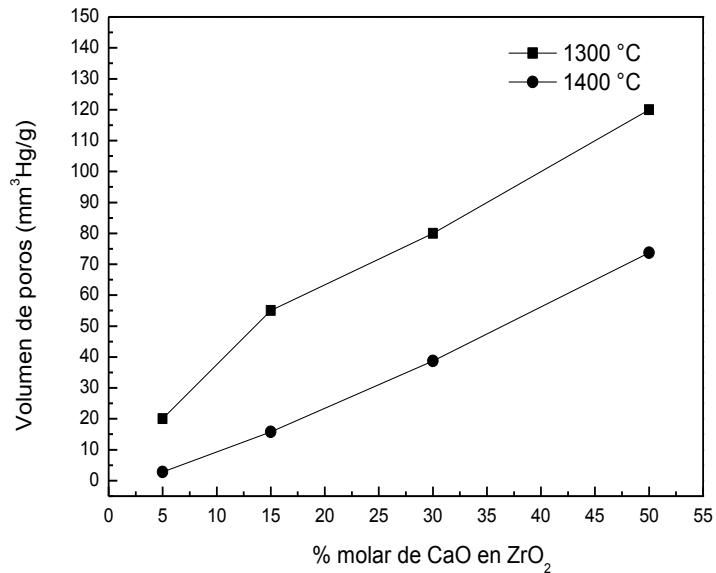
**Figura 5.33** Efecto de la porosidad en el módulo elástico relativo de los compositos con distinto contenido de CaO sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

Como puede observarse en la figura el modelo exponencial presentó un ajuste aceptable de los datos experimentales en el rango de porosidad considerado (10-35%). La mayor desviación entre el módulo elástico relativo experimental y teórico se observó para los compositos sinterizados a 1300 °C:  $(E/E_0)$  resultó ser inferior en cada caso al predicho por la teoría.

Esto se debe a que a esta temperatura el sinterizado es incipiente: en esta etapa las partículas comienzan a unirse entre sí formando cuellos resultando una estructura de porosidad relativamente alta y con poros interconectados.

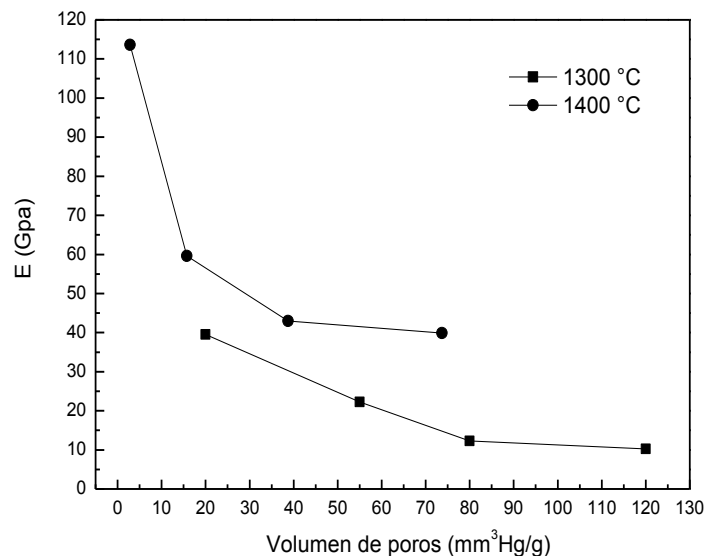
En la figura 5.34 se representa el volumen de poros abiertos (determinado por porosimetría de mercurio) para los distintos compositos en el rango de tratamiento térmico analizado. Este parámetro varió entre 3 y 120 mm<sup>3</sup>Hg/g en función de la composición y de la temperatura de sinterizado.

Se observó un gran incremento del volumen de poros abiertos al incrementarse el contenido de cemento en el composito y, como era de esperar, el volumen de poros abiertos resultó superior para los compositos sinterizados a 1300 °C.



**Figura 5.34** Variación del volumen de poros determinado por porosimetría de mercurio en función de la composición para los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

En la figura 5.35 se representa el módulo de elasticidad dinámico (E) en función del volumen de poros abiertos en las condiciones evaluadas.



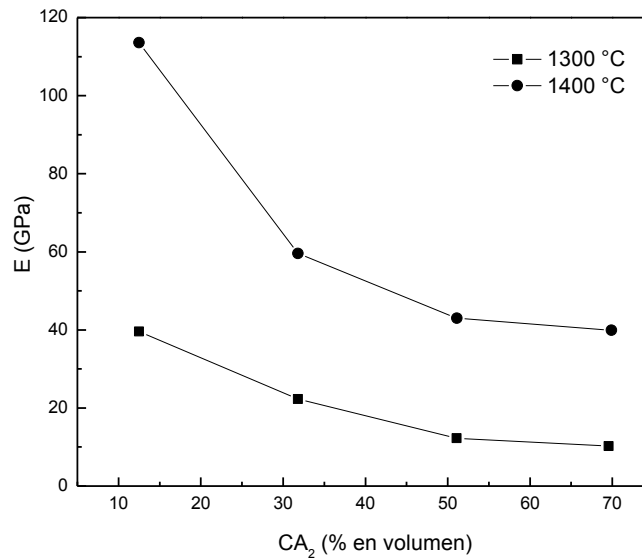
**Figura 5.35** Variación del módulo de elasticidad dinámico en función de volumen de poros determinado por porosimetría de mercurio para los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

Lógicamente el módulo elástico disminuyó al aumentar el volumen de poros abiertos.

Al considerar los compositos sinterizados a 1300 °C se observó una disminución de E desde 40 a 10 GPa al incrementarse el volumen de poros desde 20 a 120  $mm^3Hg/g$ .

En tanto a 1400 °C se observó un abrupto descenso del módulo de elasticidad desde 114 a 60 GPa al incrementarse el volumen de poros desde 3 a 15  $mm^3Hg/g$ , que puede explicarse a la vez mediante el análisis del efecto de la composición en el módulo de elasticidad.

En tal sentido en la figura 5.36 se representa el módulo de elasticidad dinámico de los distintos compositos en función del contenido de cemento (fase  $CA_2$ )



**Figura 5.36** Variación del módulo de elasticidad dinámico en función de volumen de poros determinado por porosimetría de mercurio para los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

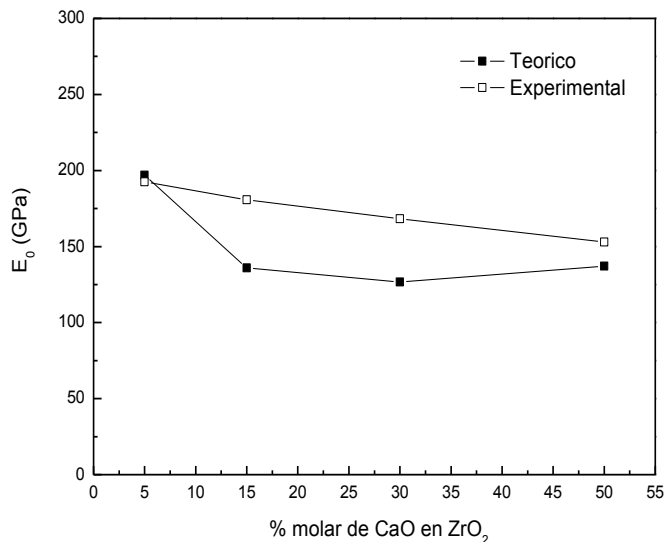
Como se observa en dicha figura, el módulo de elasticidad disminuyó al incrementarse el contenido de  $CA_2$  desde 10 hasta 50 % en volumen. En tanto los compositos con 50 y 70 % en volumen de  $CA_2$  (30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  respectivamente) presentaron módulos elásticos similares a 1300 °C y 1400 °C, lo que se explica por la similar porosidad de estos compositos considerando cada temperatura individualmente.

El módulo elástico más alto de 114 GPa se determinó para el composito con el mínimo volumen de poros abiertos (de 3  $mm^3Hg/g$ ) y mínimo contenido de  $CA_2$  (10% en volumen), que es el composito con 5 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1400 °C. En este composito la fase principal la constituye la m- $ZrO_2$  (representando un 80% en volumen) que sinteriza de manera óptima a la

temperatura citada, tal como se manifestó claramente en su baja porosidad total (11%) y porosidad abierta (2%).

En tanto el composito 15% molar sinterizado a la misma temperatura presentó un módulo de elasticidad sumamente inferior de 32 GPa debido al efecto del mayor contenido de  $CA_2$  (30 % en volumen) y su mayor porosidad abierta y total.

Por otra parte el efecto de la composición sobre el módulo elástico puede interpretarse también al evaluar la dependencia entre el módulo de elasticidad a porosidad nula  $E_0$  (el estimado por la regla de las fases y el calculado aplicando la relación exponencial: modelo 1) con el contenido de CaO en  $ZrO_2$  como se muestra en la figura 3.28. Como se observa  $E_0$  calculado por la regla de las fases (experimental) disminuye con el incremento del porcentaje molar de CaO en  $ZrO_2$ , como consecuencia del aumento en la cantidad de fase  $CA_2$  (fase de menor  $E_0$  en comparación a las demás fases presentes en los compositos).



**Figura 5.37** Comparación entre  $E_0$  teórico y  $E_0$  experimental en función del contenido de CaO.

El cerámico 5% molar de CaO en  $ZrO_2$ , que consiste en 80% en volumen de m- $ZrO_2$ , presentó un  $E_0$  de 192 GPa, en tanto el cerámico de composición 50 % molar, con 70% en volumen de  $CA_2$  (fase de menor  $E_0$  según la tabla I) presentó un  $E_0$  de 153 GPa. Este comportamiento es reproducido cualitativamente por el  $E_0$  teórico calculado a partir de la ecuación exponencial considerando los compositos sinterizados a 1400°C.

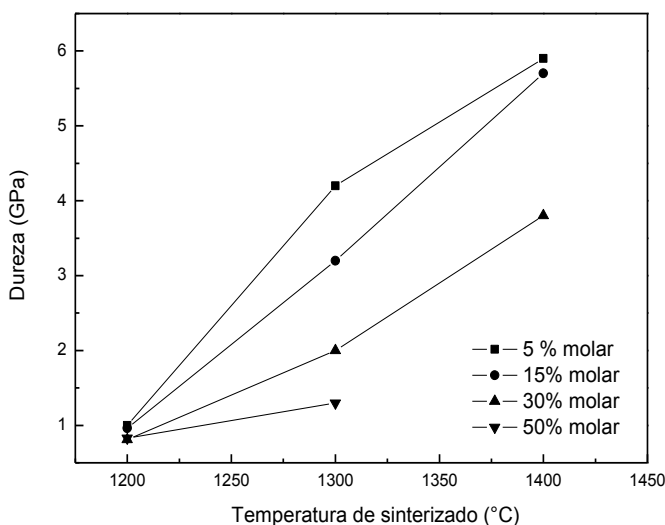
De acuerdo al análisis previo puede interpretarse el comportamiento del módulo elástico (E) frente al cambio de composición.

Así la notable diferencia entre los módulos elásticos de los compositos 5 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1400°C (114 y 40 GPa respectivamente) se

explica tanto por el efecto de la porosidad (10 y 25% respectivamente) como por efecto de la diferente composición (predominio de m- $ZrO_2$  y  $CA_2$  respectivamente).

### 5.6.2 Evaluación de la dureza en función del grado de densificación y de la composición de los compositos.

En la figura 5.38 se muestra la dureza de los distintos compositos sinterizados entre 1200 y 1400 °C, determinada por el método de indentación de Vickers. Los valores de dureza informados corresponden a un promedio de 15 indentaciones por probeta. El desvío estándar fue de aproximadamente  $\pm 0,3$ . Se observó en general un fuerte efecto de la temperatura de sinterizado y de la composición en la dureza de los compositos, la cual varió entre 1 y 6 GPa aproximadamente.



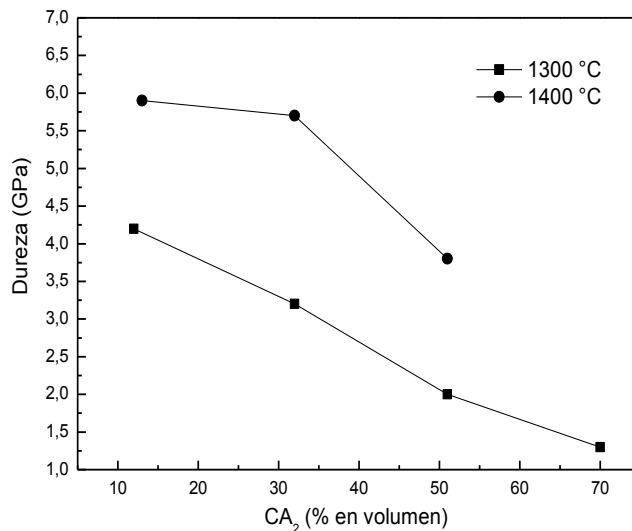
**Figura 5.38** Efecto de la temperatura de sinterizado en la dureza de los compositos.

La dureza se incrementó de manera notable al evolucionar el tratamiento térmico entre 1200 y 1400 °C debido a la reducción de la porosidad por efecto térmico, como se analiza más adelante. Cabe aclarar que el composito con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  constituyó una excepción a este comportamiento, dado que el gran contenido de cemento determinó una alta porosidad abierta y por lo tanto se determinó una dureza baja similar entre 1200 y 1300 °C (a 1400 °C no se pudo medir esta propiedad). Los compositos sinterizados a 1200 °C presentaron como era de esperar una dureza baja, del orden de 1GPa, de acuerdo al grado incipiente de sinterizado (alta porosidad), sin evidenciarse efecto de la composición. Este valor resultó cercano al reportado para zirconia estabilizada con ytria (3Y-TPZ) de porosidad de 37% cuya dureza de Vickers promedió los 2 GPa

(Luo y Stevens, 1999). Cabe aclarar que a porosidades altas el error en la medida de la dureza es considerable lo cual implica mayor inexactitud.

En cambio se observó un claro efecto de la composición sobre la dureza para los compositos sinterizados a 1300 y 1400 °C.

A la temperatura de sinterizado de 1300 °C la dureza disminuyó desde 4 hasta 1 GPa al incrementarse el contenido de cemento de los compositos desde 5% a 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ . En tanto a 1400 °C los compositos de bajo cemento (5 y 15 % molar de CaO en  $ZrO_2$  presentaron una dureza similar superior en relación al resto de los compositos, del orden de 6 GPa, mientras que el composito con 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a esta temperatura presentó una dureza inferior de 3,8 GPa, siendo evidente el efecto de la composición sobre dicha propiedad. La dureza determinada para los compositos de bajo cemento resultó comparable con la reportada para m- $ZrO_2$  estabilizada con óxido de cerio sinterizada a 1500 °C durante 5hs, de densidad relativa de 0,93 (Din y Kaleem, 1998) y también con la reportada para m- $ZrO_2$  estabilizada con Ytria con 17% de porosidad (Luo y Stevens, 1999). En la figura 5.39 se muestra el efecto del contenido de cemento ( $CA_2$ ) de cada composito sobre la dureza de los compositos que como puede observarse responde al análisis previo.



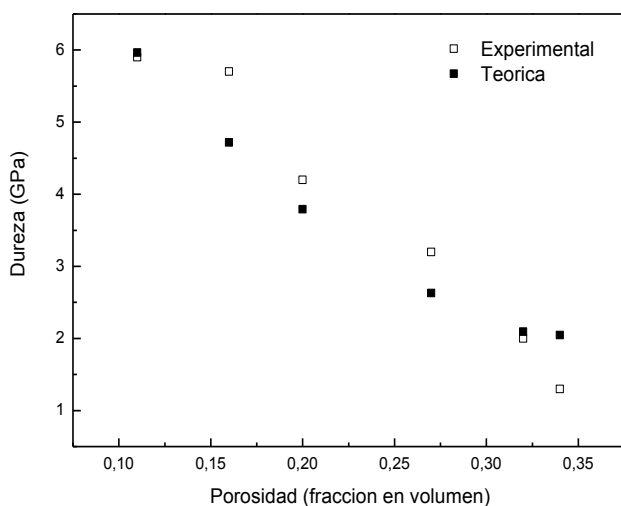
**Figura 5.39** Efecto del contenido de  $CA_2$  en la dureza de los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

El efecto de la composición así como el efecto del tratamiento térmico en la dureza de los compositos se condice con el cambio de porosidad determinado. En tal sentido como se analizó anteriormente la evolución del tratamiento térmico y el menor contenido de cemento (o mayor contenido de fase zirconia) determinaron una reducción de la porosidad para los distintos compositos.

Esto produjo un incremento de la dureza, tal como se determinó experimentalmente.

En la figura 5.40 se muestra el efecto de la porosidad sobre la dureza determinada experimentalmente para los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C, estableciendo a la vez una comparación con la dureza teórica calculada a partir de un modelo que predice una caída exponencial de la dureza con la porosidad.

Se observó un ajuste razonable entre los datos experimentales y teóricos en el rango de porosidad considerado (10-35%), lo que indica un marcado efecto de la porosidad sobre la dureza.



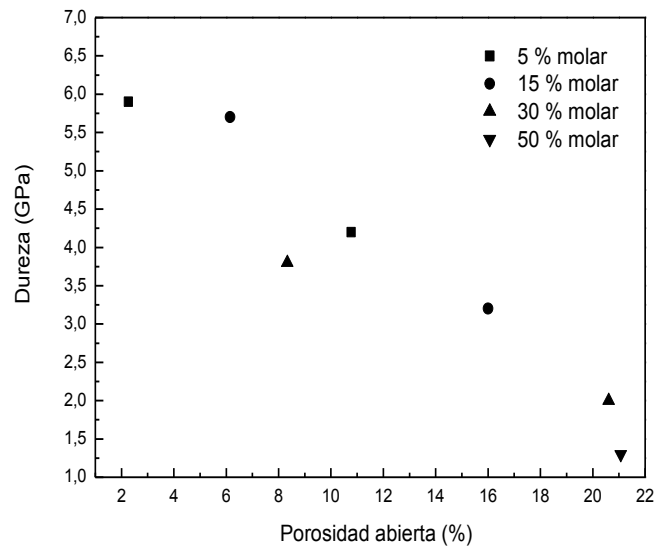
**Figura 5.40** Efecto de la porosidad en la dureza determinada de manera experimental y teórica de los compositos.

De hecho la elevada dureza de 6 GPa determinada para los compositos de bajo cemento sinterizados a 1400 °C se debe a su baja porosidad (11-17%), mientras que la baja dureza determinada para los compositos con mayor contenido de cemento (50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) sinterizados a 1300 y 1400°C de 1,3 y 2 GPa respectivamente se condice con la alta porosidad determinada (32-34%).

Por otra parte el efecto de la porosidad abierta sobre la dureza resultó similar al efecto de la porosidad total, como se ve claramente en la figura 5.41.

Para porosidades abiertas bajas (2-6%) se tuvo la mayor dureza de 6 GPa, en tanto que a porosidades abiertas elevadas (del orden del 20%) se determinaron los valores de dureza más bajos (1-2 GPa) para los compositos con 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ .

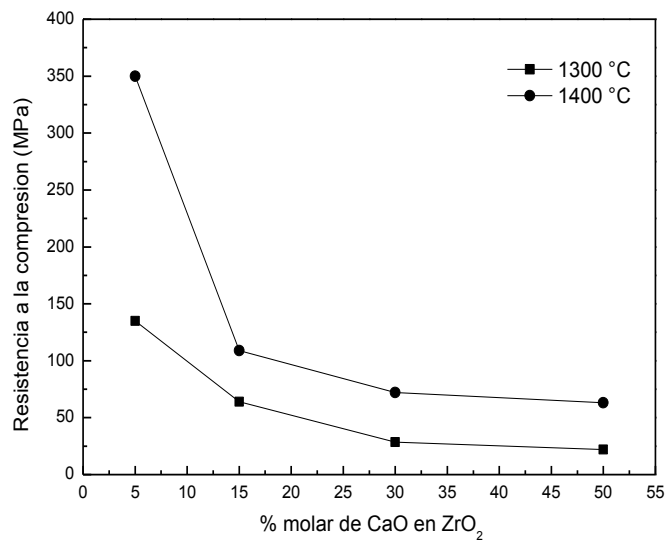
De hecho en el composito 50% molar sinterizado a 1400 °C la porosidad abierta del orden del 25% imposibilitó la medida de dicha propiedad, como se indicó anteriormente.



**Figura 5.41** Efecto de la porosidad abierta en la dureza de los compositos.

### 5.6.3 Resistencia a la compresión

En la figura 5.42 se muestra la resistencia a la compresión (RC) de los compositos con 5 a 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados entre 1300 y 1400 °C.



**Figura 5.42.** Efecto del contenido de CaO en  $ZrO_2$  sobre la resistencia a la compresión de los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C



En general la RC aumentó al evolucionar el tratamiento térmico y al disminuir el contenido de cemento de los compositos, encontrándose en un amplio rango entre 22 y 350 MPa.

En particular el composito 5% molar sinterizado a 1400 °C presentó una RC elevada, de 350 MPa notablemente superior en comparación a las restantes composiciones (inclusive casi tres veces superior a la RC determinada para el mismo composito sinterizado a 1300 °C que resultó de 135 MPa).

Efectivamente esta elevada RC relativa se debe al óptimo grado de sinterizado de la  $m$ - $ZrO_2$  a 1400 °C, fase que representa el 80% en volumen para esta composición.

De hecho este composito presentó una baja porosidad, del orden del 10% a la mencionada temperatura de sinterizado.

Cabe destacar que el óptimo grado de densificación para esta composición se evidenció análogamente al evaluar las propiedades elásticas (módulo de elasticidad dinámica), presentando el composito mencionado un  $E$  elevado de 114 GPa a 1400 °C comparable al  $E_0$  de la  $m$ - $ZrO_2$  de 200 GPa.

En tanto el composito 15% molar sinterizado a 1400 °C presentó una RC de 110 MPa, tres veces menor a la del composito 5% molar, por efecto combinado de la mayor porosidad (17%) y del mayor contenido de cemento.

Por otra parte se observó un aumento de la RC de similar magnitud para los compositos 15, 30 y 50 % molar al aumentar la temperatura de sinterizado desde 1300 a 1400 °C que puede explicarse en función de la reducción de la porosidad que resultó precisamente del mismo orden (de aproximadamente 10%) para los distintos compositos.

En la figura 5.43 se representa el efecto del contenido de  $CA_2$  de los distintos compositos sobre la RC en el rango de tratamiento térmico considerado.

Como se observa claramente en dicha figura la RC disminuyó al incrementarse el contenido de  $CA_2$  desde 12 a 50% en volumen (de 5 a 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$ ).

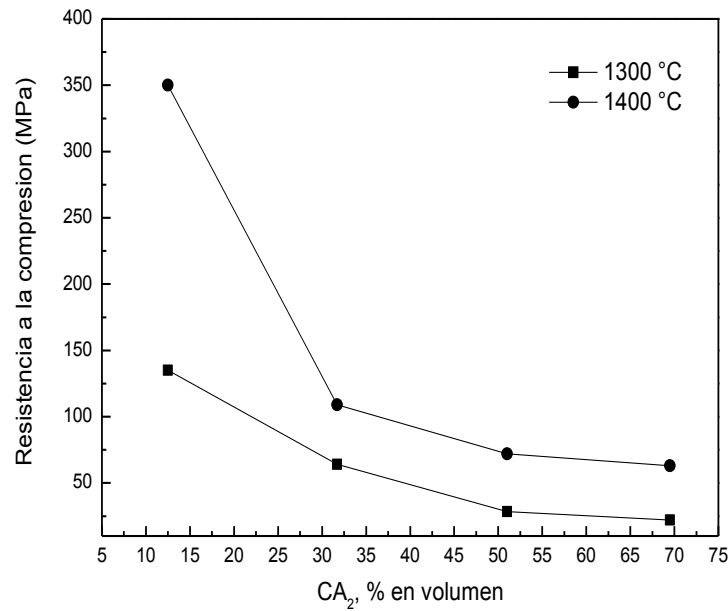
En cambio el incremento en el contenido de  $CA_2$  desde 50 a 70% en volumen (compositos con 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  respectivamente) prácticamente no tuvo influencia sobre dicha propiedad.

En estos compositos, el alto contenido de  $CA_2$  determinó la mínima RC que fue de aproximadamente 25 MPa a 1300 °C y 65 MPa a 1400 °C.

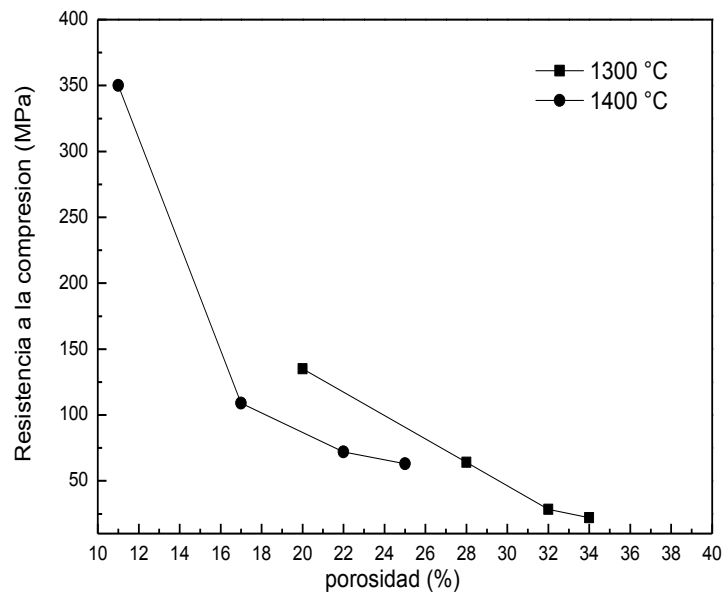
Por otra parte se observó un notable efecto de la porosidad (que varió en un rango entre 11 y 34%) sobre la RC de los distintos compositos en el rango de tratamiento térmico evaluado tal como se representa en la figura 5.44.

El composito 5% molar sinterizado a 1400 °C al ser el menos poroso (10% de porosidad) presentó la máxima RC de 350 MPa como se mencionó anteriormente, mientras que los compositos 30 y 50% molar sinterizados a 1300 °C presentaron la mínima RC de aproximadamente 25 MPa al presentar mayor porosidad (32 y 34% respectivamente).

Claramente queda implícito el efecto de la composición en este análisis, tal como se describió anteriormente.



**Figura 5.43.** Efecto del contenido de  $CA_2$  sobre la resistencia a la compresión de los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

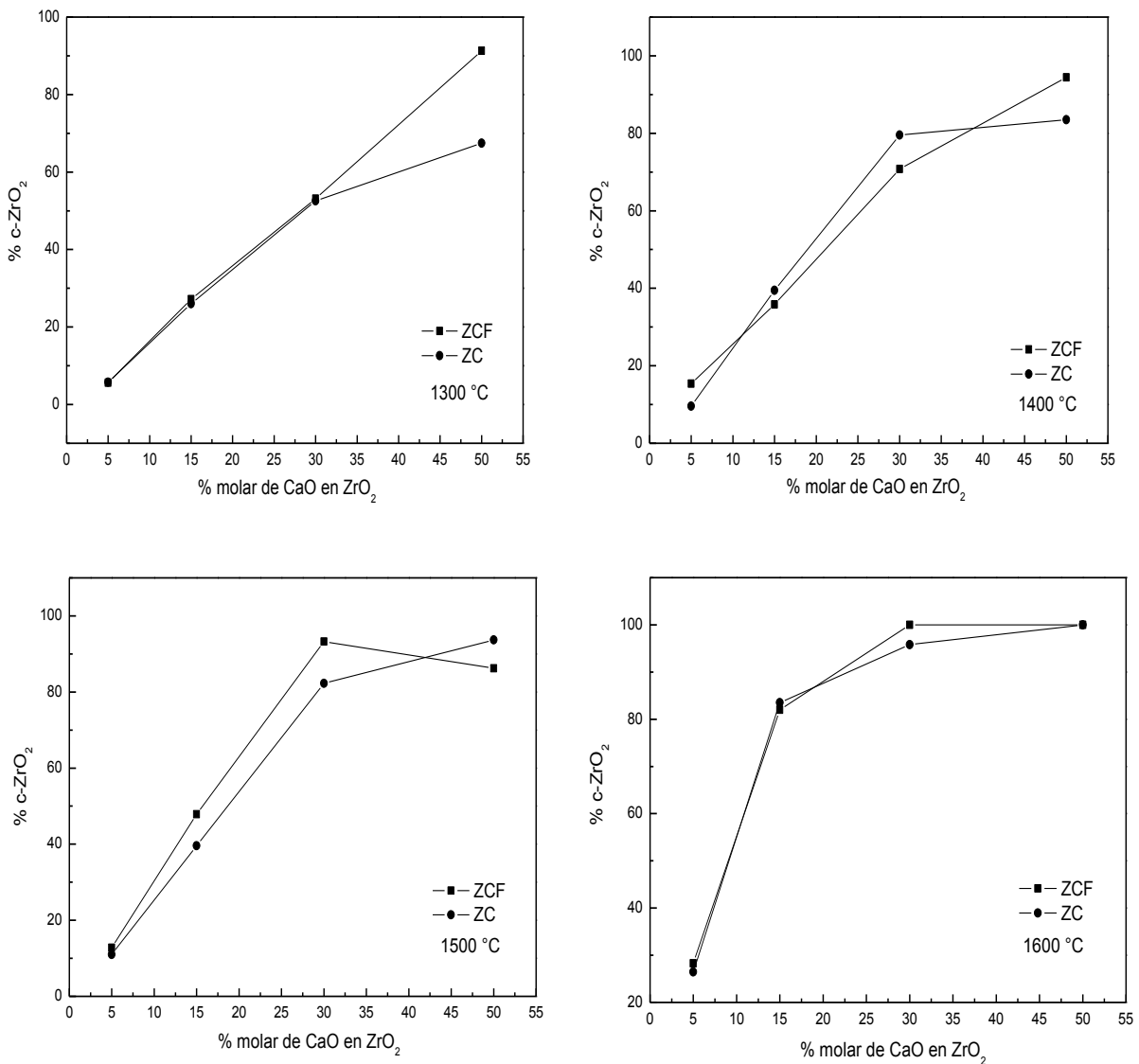


**Figura 5.44.** Efecto de la porosidad sobre la resistencia a la compresión de los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

## 5.7 Comparación entre las propiedades de los compositos ZC y ZCF

### 5.7.1 Porcentaje de fase c- $ZrO_2$

En la figura 5.45 se muestra el porcentaje de fase c- $ZrO_2$  para cada temperatura de sinterizado entre 1300 y 1600 °C, estableciendo la comparación entre los compositos ZCF y ZC.



**Figura 5.45** Efecto del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  de partida en el porcentaje de formación de fase c- $ZrO_2$  en los compositos sinterizados a: (a): 1300 °C, (b): 1400 °C, (c): 1500 °C y (d): 1600 °C.

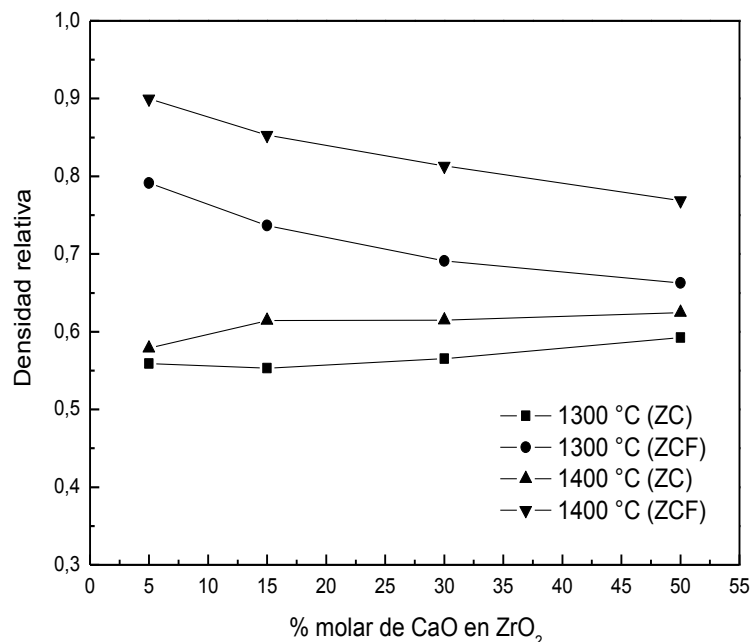
Teóricamente se esperaría una mayor conversión de fase m- $ZrO_2$  a c- $ZrO_2$  al reducir el tamaño de partícula de la zirconia, dado que dicho efecto determina una mayor área de contacto entre partículas de reactivos considerando la reacción en estado sólido entre el CaO y la m- $ZrO_2$ .

Sin embargo, en general el grado de estabilización de la  $ZrO_2$  como fase cúbica resultó similar en ambos tipos de compositos, no observándose efecto del tamaño de partícula de la  $ZrO_2$  de partida en el progreso de la reacción correspondiente. Únicamente se observó un mayor grado de estabilización de la fase zirconia para el composito ZCF con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizado a 1300 °C.

Este resultado sugiere que la reducción del tamaño de partícula solo influye en el progreso de la reacción mencionada cuando esta procede en condiciones desfavorables en cuanto a la activación de los procesos difusionales involucrados, es decir, a baja temperatura de sinterizado (1300 °C) y bajas concentraciones de m- $ZrO_2$  (tal es el caso de la composición citada).

### 5.7.2 Densidad relativa

Los compositos ZCF sinterizados entre 1300 y 1400 °C presentaron mayor densidad relativa, variando en un rango entre 0,66 y 0.9 en comparación a los compositos ZC cuya densidad relativa varió entre 0.55 y 0.62 en el rango de tratamiento térmico analizado (figura 5.46).



**Figura 5.46.** Efecto del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  de partida en la densidad relativa de los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

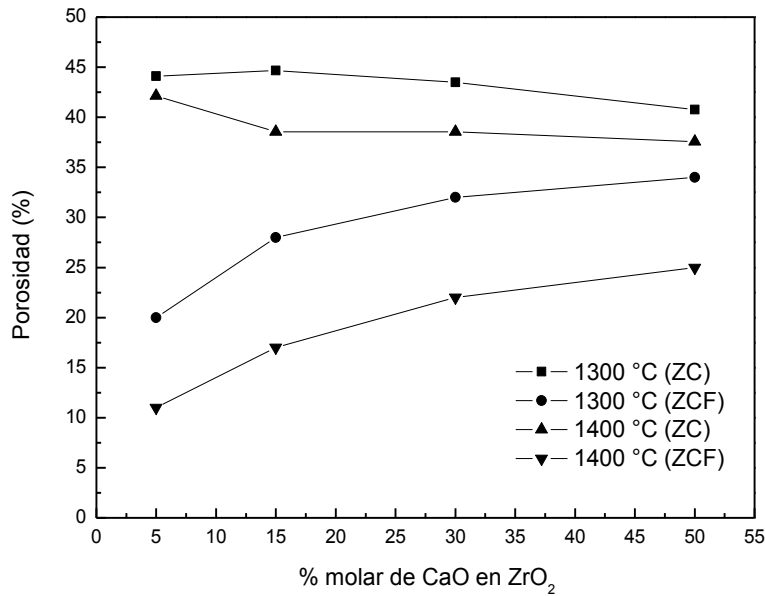
A la vez, si bien el progreso del tratamiento térmico derivó en un incremento de la densidad relativa en ambos tipos de compositos, este efecto resultó de mayor magnitud para los compositos ZCF, lo cual indica un importante efecto del tamaño de partícula en la efectividad del sinterizado.

Tanto la fuerza motriz como la cinética propias del proceso de sinterizado resultan incrementadas al reducir el tamaño de partícula lo que deriva en un mayor grado de densificación, tal como se observó. De hecho las bajas densidades relativas determinadas para los compositos ZC en el rango de tratamiento térmico citado indican una etapa de sinterizado incipiente. En esta etapa las partículas comienzan a unirse entre sí mediante la formación de cuellos y en general no tiene lugar un crecimiento apreciable de grano, siendo la contracción macroscópica de la muestra prácticamente inapreciable. La disminución de la porosidad durante esta etapa resulta de pequeña magnitud dando lugar a una estructura consistente esencialmente en poros abiertos interconectados.

En cambio las densidades relativas de los compositos ZCF sinterizados entre 1300 y 1400 °C indican en general una etapa intermedia del sinterizado, excepto los compositos de bajo cemento sinterizados a 1400 °C cuyas altas densidades relativas de 0.85 y 0.9 indican un estado final de sinterizado. En la etapa intermedia del sinterizado ocurre una alta contracción (densificación) y la porosidad decrece significativamente. Los poros tienden a formar una estructura continua y cerrada. El efecto macroscópico más característico de esta etapa es una marcada contracción de la muestra que alcanza casi el valor final de todo el proceso. A la vez ocurre una reducción intensa de la porosidad abierta y consecuentemente un aumento de la densidad del material. En tanto en la etapa final del citado proceso comienza a formarse porosidad cerrada. Los canales de poros se rompen formándose poros aislados.

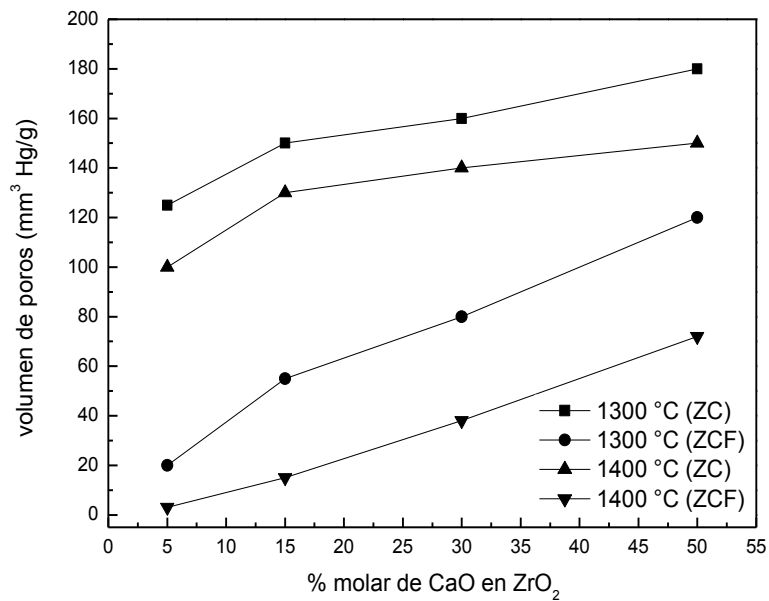
Por otra parte el incremento en el contenido de cemento derivó en una disminución gradual de la densidad relativa para los compositos ZCF, mientras que al considerar los compositos ZC en general no se observó efecto de la composición en el grado de densificación. El análisis previo se reflejó en la notable diferencia de porosidad entre los compositos ZCF y ZC (figura 5.47).

Lógicamente la reducción del tamaño de partícula produjo una notable disminución de la porosidad la cual varió entre 11 y 34% para los compositos ZCF en el rango de tratamiento térmico analizado, mientras que los compositos ZC presentaron porosidades entre 37,5 y 44%. Cabe destacar que la magnitud de la diferencia de porosidad entre ambos tipos de compositos resultó acentuada para los de bajo contenido de cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) dado que para estas composiciones la fase principal la constituyó la m- $ZrO_2$  y por lo tanto la reducción del tamaño de partícula de este componente tuvo mayor efecto. De hecho al considerar los compositos con 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  donde el contenido de m- $ZrO_2$  es pequeño, la diferencia de porosidad no resultó de gran magnitud debido a la atenuación del efecto antes analizado, constituyendo una excepción los compositos ZCF de la citada composición sinterizados a 1400 °C que presentaron menor porosidad por la efectividad del tratamiento térmico a la mencionada temperatura.



**Figura 5.47.** Efecto del tamaño de partícula de la  $m$ - $ZrO_2$  de partida en la porosidad de los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

En la figura 5.48 se muestra el volumen de poros abiertos determinado por porosimetría de mercurio para los compositos ZC y ZCF sinterizados entre 1300 y 1400 °C.



**Figura 5.48.** Efecto del tamaño de partícula de la  $m$ - $ZrO_2$  de partida en el volumen de poros abiertos de los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

Como se observa en dicha figura los compositos ZC presentaron un volumen de poros abiertos variable entre 100 y 180  $mm^3Hg/g$ , notablemente superior en relación al determinado para los compositos ZCF en el rango de tratamiento térmico evaluado que varió entre 3 y 120  $mm^3Hg/g$ , lo que indica un mejor grado de sinterización de los compositos ZCF debido al efecto favorable de la reducción del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  de partida.

En tal sentido el composito 5% molar ZCF sinterizado a 1400 °C presentó un volumen de poros abiertos de 3  $mm^3Hg/g$ , mientras que el composito 5% molar ZC sinterizado a la misma temperatura presentó un volumen de poros abiertos 30 veces superior de 100  $mm^3Hg/g$ . En este caso particular la diferencia entre volúmenes de poros resultó sumamente elevada debido al claro predominio del efecto de la reducción del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  en el sinterizado, al constituir justamente esta la fase mayoritaria.

En tanto el composito 50% molar ZCF sinterizado a 1400 °C presentó un volumen de poros abiertos de 72  $mm^3Hg/g$  mientras que el composito 50% molar ZC sinterizado a la misma temperatura presentó un volumen de poros abiertos de 72  $mm^3/Hg$ .

Lógicamente la diferencia entre volúmenes de poros abiertos entre ambos tipos de compositos disminuyó al incrementarse el contenido de cemento en la composición debido entre otros factores a la menor contribución de la fase m- $ZrO_2$  (fase en la que se introdujo el cambio de partícula), aunque la magnitud de dicha diferencia resultó significativa en todos los casos.

Por otra parte el efecto de la evolución del tratamiento térmico y del cambio de composición sobre el volumen de poros abiertos resultó distinto al considerar los dos tipos de compositos, en analogía a lo observado al analizar el grado de densificación (densidad relativa y porosidad).

En tal sentido en los compositos ZC el citado efecto resultó prácticamente insustancial en relación al comportamiento observado al considerar los compositos ZCF, lo que puede explicarse debido a la incidencia de la distinta distribución de tamaño de partícula en el grado de sinterizado. Evidentemente en los compositos ZC este factor limita el grado de empaquetamiento entre partículas resultando por lo tanto leve el efecto de la evolución del tratamiento térmico y del contenido de cemento en el grado de sinterizado.

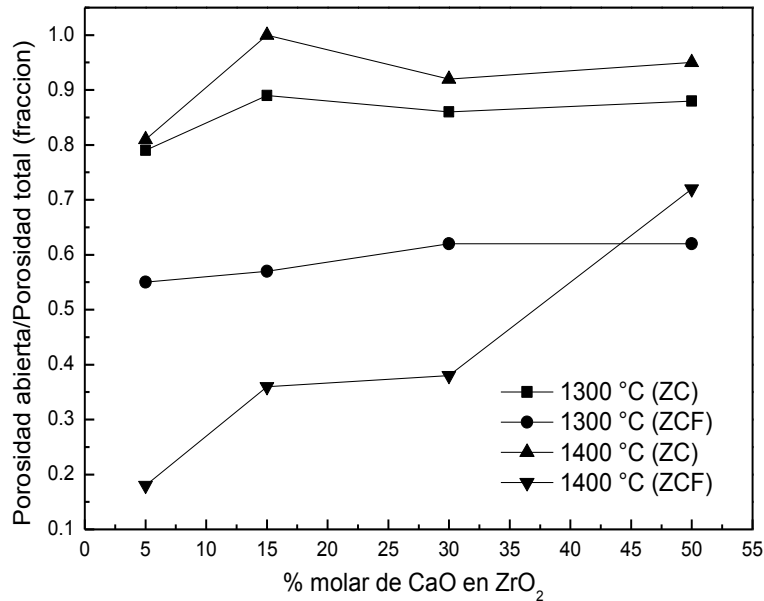
En cambio en los compositos ZCF resultó más acentuado el efecto del tratamiento térmico y de la composición por influencia favorable de la reducción de tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  de partida al inducir un ensanchamiento de la distribución de tamaño de partícula que a su vez representa un incremento de la fuerza motriz para la densificación.

Por otra parte el grado de avance del sinterizado se puede caracterizar representando la porosidad abierta relativa a la porosidad total, como puede observarse en la figura 5.49. En tal aspecto la disminución de este parámetro indica la evolución de dicho proceso dado que la porosidad tiende a cerrarse.

Como puede observarse en dicha figura, en los compositos ZC sinterizados a 1300 y 1400 °C la porosidad abierta relativa a la porosidad total resultó sumamente elevada siendo superior al 80%. A la vez el efecto de la evolución del

tratamiento térmico y de la composición resultó leve lo que indica un sinterizado poco eficiente (baja reducción de la porosidad abierta inicial). Evidentemente, tal como se señaló anteriormente estos compositos se encuentran en la etapa inicial del sinterizado.

En cambio en los compositos ZCF el porcentaje de porosidad abierta relativo a la porosidad total resultó pequeño y por lo tanto notablemente inferior al determinado para los compositos ZC, variando entre 18 y 62% en el rango de temperatura considerado. En este caso resulta evidente, tal como se describió en el análisis previo, el efecto de la reducción del tamaño de partícula de la  $m-ZrO_2$  que contribuyó a un mejor grado de empaquetamiento entre partículas. Este efecto se vio notablemente acentuado al evolucionar el tratamiento térmico hacia 1400 °C, excepto al considerar el composito 50% molar en el cual el elevado contenido de cemento determinó una porosidad abierta del 72%.



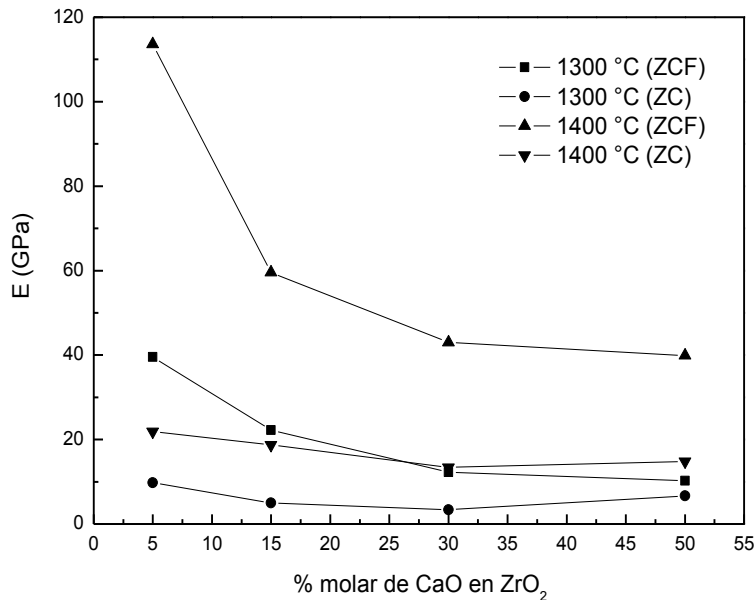
**Figura 5.49.** Efecto del tamaño de partícula de la  $m-ZrO_2$  de partida en la porosidad abierta relativa a la porosidad total de los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

### 5.7.3 Módulo de elasticidad

Al comparar los compositos ZC y ZCF resultó notable la superioridad del módulo de elasticidad (E) de los compositos ZCF sinterizados a 1400 °C, tal como puede observarse en la figura 5.50.



Lógicamente esto se atribuye al alto grado de densificación de estos compositos en relación a los demás, por efecto combinado de la reducción de tamaño de partícula de la  $ZrO_2$  de partida y de la eficacia del tratamiento térmico a 1400 °C. En tanto a 1300 °C los compositos ZCF de bajo cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) en los cuales la fase m- $ZrO_2$  constituye la fase principal, presentaron un módulo de elasticidad superior en relación a los compositos ZC por claro efecto de la reducción del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  que derivó en un mayor grado de densificación.



**Figura 5.50.** Efecto del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  de partida en el módulo de elasticidad de los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

Por otra parte los módulos de elasticidad de los compositos ZC sinterizados a 1400 °C resultaron similares a los correspondientes a los compositos ZCF sinterizados a 1300 °C, excepto al considerar los compositos con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  donde el efecto de la composición (alto contenido de m- $ZrO_2$ ) acentúa la influencia de la reducción del tamaño de partícula, resultando mayor el módulo elástico del composito ZCF.

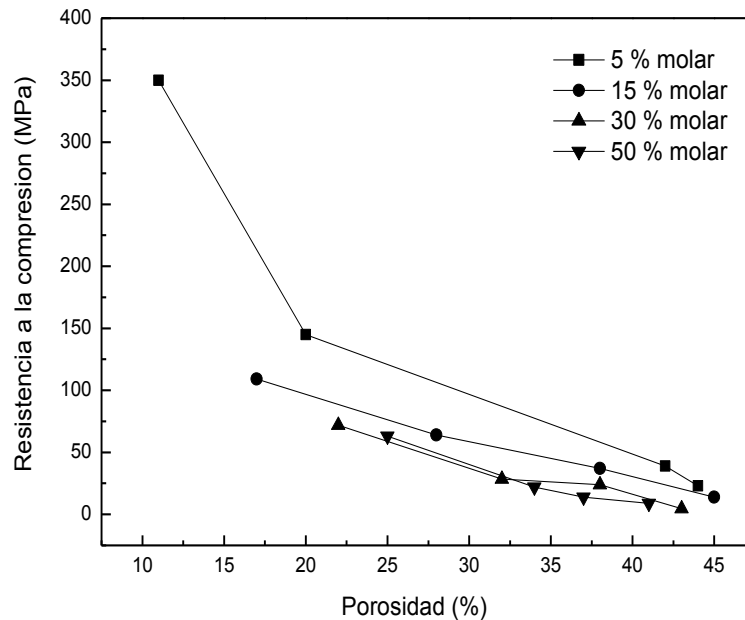
En tanto en general para los compositos de alto cemento (30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ), exceptuando los compositos ZCF sinterizados a 1400 °C, el módulo de elasticidad no varió de manera apreciable ya que la baja concentración de m- $ZrO_2$  atenuó el efecto de la reducción del tamaño de partícula.

#### 5.7.4 Resistencia a la compresión

Como era de esperar, se observó un fuerte efecto al disminuir el tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  utilizada sobre la resistencia a la compresión en el rango de

tratamiento térmico entre 1300 y 1400 °C, de acuerdo a la consecuente reducción de la porosidad determinada para las distintas composiciones.

En las figuras 5.51 se representa la RC de los compositos ZC y ZCF para cada composición en función de la porosidad considerando el rango de tratamiento térmico evaluado. Cabe recordar que en este rango de temperatura la porosidad de los compositos ZC varió aproximadamente entre 11 y 34%, mientras que la porosidad de los compositos ZCF se encontró entre 37 y 45%.



**Figura 5.51.** RC en función de la porosidad de los compositos 5, 15, 30 y 50% molar ZC y ZCF sinterizados a 1300 y 1400 °C.

En un análisis global la RC varió considerablemente entre 5 y 350 MPa en un rango de porosidades entre 11 y 45%.

Como puede observarse para cada composición la máxima RC la presentó el composito ZCF sinterizado a 1400 °C por ser el de mínima porosidad, mientras que la mínima RC se determinó para el composito ZC sinterizado a 1300 °C por ser el de mayor porosidad. Considerando estos extremos para cada composición, la RC de los compositos ZCF resultó entre 7 y 15 veces superior a la RC correspondiente a los ZC, evidenciando el fuerte efecto de la reducción de la porosidad sobre dicha propiedad en el rango de tratamiento térmico evaluado.

A la vez el aumento del contenido de cemento o mayor contenido de  $CA_2$  derivó en una disminución de la RC para cada clase de composito, de acuerdo al menor grado de densificación de dicha fase.

En particular el composito 5% molar ZCF sinterizado a 1400 °C debido a su composición (80 % en volumen de m- $ZrO_2$ ) y baja porosidad (11%) presentó una RC elevada, del orden de 350 MPa, nueve veces superior a la del composito ZC de 39 MPa sinterizado a la misma temperatura, cuya porosidad notablemente superior del 42% explica esta gran diferencia.

Por lo tanto, de acuerdo a la baja porosidad (entre 11 y 20%) y efecto de la composición (alto contenido de m- $ZrO_2$ ), los compositos ZCF de bajo cemento (5 y 15% molar sinterizados a 1400 °C) y 5% molar sinterizado a 1300 °C presentaron las mayores RC de 350, 109 y 145 MPa respectivamente.

En tanto los compositos ZCF con mayor contenido de cemento (30 y 50% molar) sinterizados a 1400 °C y el composito 15% molar sinterizado a 1300 °C con porosidades entre 22 y 28% presentaron una RC intermedia, entre 63 y 72 MPa.

A la vez la alta porosidad determinada para los compositos ZC de bajo cemento (5 y 15% molar) sinterizados a 1400 °C que resultó similar en un orden del 40% determinó una RC de aproximadamente 40 MPa, siendo en este caso notable el efecto de la porosidad.

En tanto los compositos ZCF 30 y 50% molar sinterizados a 1300 °C presentaron una RC de 22 y 28 MPa respectivamente, inferior a la determinada para los compositos ZC de bajo cemento, pese a presentar menor porosidad (32-34% respectivamente) lo que claramente indica el efecto del mayor contenido de cemento sobre dicha propiedad.

En tanto lógicamente al considerar los compositos ZC con mayor contenido de cemento (30 y 50% molar) sinterizados a 1300 °C el efecto combinado de la composición (alto contenido de  $CA_2$ ) y la alta porosidad (43-41% respectivamente) derivaron en una baja RC de 4.5 y 9 MPa respectivamente.

## 5.8 Conclusiones parciales

- Se obtuvieron por sinterizado convencional (SC) compositos del sistema  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$  (ZCA) a partir de mezclas de m- $ZrO_2$  ( $d_{50}=0.44 \mu m$ ) y cemento de alta alúmina conteniendo CaO, efectuando el tratamiento térmico entre 1200 y 1600 °C, con el objeto de evaluar el efecto de la disminución del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  empleada en el sinterizado y propiedades de los compositos.
- Las fases presentes en los compositos se correspondieron con las determinadas para los compositos ZC en función de la temperatura de sinterizado y el contenido relativo  $ZrO_2$  / cemento. A la vez la reacción de estabilización de la m- $ZrO_2$  como fase cúbica no resultó afectada por la reducción del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  y por lo tanto evolucionó de forma análoga en función del tratamiento térmico y de la composición.
- La microestructura de los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar) sinterizados a 1200 y 1300 °C se caracterizó por una matriz porosa de m- $ZrO_2$  conteniendo granos de  $CA_2$  dispersos, mientras que el sinterizado a 1400 °C significó una reducción notable de la porosidad que se evidenció en una matriz compacta (densa) de m- $ZrO_2$ . En tanto en los compositos de alto cemento (30 y 50% molar) el contenido importante de  $CA_2$  determinó una microestructura consistente en un entrecruzamiento entre granos de  $ZrO_2$  y granos de  $CA_2$ . Por otra parte el sinterizado a 1500 °C implicó un serio detrimento de las propiedades de los compositos: en los de bajo cemento se intensificó el microagrietamiento producto de la transformación martensítica m-t, mientras que en los de alto cemento se observó una alta porosidad que pudo originarse por la posible formación de fase líquida producto de las impurezas del cemento.
- El efecto de la reducción del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  de partida derivó en una mejora sustancial en el grado de densificación de los compositos. En particular dicho efecto predominó en los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar) sinterizados a 1400 °C que debido justamente al alto contenido de m- $ZrO_2$  presentaron una elevada densidad relativa (de 0.85 y 0.9 respectivamente) y muy baja porosidad abierta indicando una etapa final de sinterizado. A la vez el menor tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  también significó una mejora notable en la densificación de los compositos de alto cemento (30 y 50% molar) sinterizados a 1400 °C que puede atribuirse a una mejora en el grado de empaquetamiento entre granos de  $ZrO_2$  y de  $CA_2$ .
- Las propiedades mecánicas evaluadas (módulo de elasticidad y resistencia a la compresión) se vieron fuertemente favorecidas por la reducción del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  que inclusive permitió evaluar la dureza

(cabe recordar que la elevada porosidad de los compositos ZC impidió medir dicha propiedad). Al presentar estas propiedades una fuerte dependencia con la porosidad, el sinterizado a 1400 °C representó una mejora sustancial. En especial los compositos de bajo cemento debido a su alto grado de densificación presentaron las mejores propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la compresión y módulo de elasticidad).

## 5.9 Referencias

- Altay A., Carter C.B., Rulis P., Ching W.Y., Arslan I., Gulgun M.A., Characterizing  $CA_2$  and  $CA_6$  using ELNES, *J. Sol. St. Chem.* 183 (2010) pp. 1776-1784.
- Agli G. D., Mascolo G., Low temperature hydrothermal synthesis of  $ZrO_2$ -CaO solid solutions, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) pp. 661-665.
- Berezhnoi S., Kordyuk R.A., Melting Diagram of the system CaO- $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ , *Dokl.Akad. Nauk USSR* 10 (1963) pp. 1334.
- Cüneyt T., Chemical Preparation of the Binary Compounds in the Calcia-Alumina System by Self-Propagating Combustion Synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) pp. 2853-2863.
- Durrani S.K., Akhtar J., Ahmad M., Hussain M.A., Synthesis and characterization of low density calcia stabilized zirconia ceramic for high temperature furnace application. *Mat. Chem. Phys.* 100 (2006) pp. 324-328.
- Din S., Kaleem A., Vickers hardness study of zirconia partially stabilized with lanthanide group oxides, *Mat. Chem. Phys.* 53 (1998) pp. 48-54
- Garvie R., Nicholson P.S, Phase Analysis in Zirconia Systems, *J. Am. Ceram.Soc.* 55 (1972) pp. 303-305.
- Haberko K., Pyda W., Preparation of Ca- stabilized zirconia micropowders by hydrothermal method, *Science and Technology of Zirconia II*, *Adv. Ceram.* 12 (1984) pp. 774-783.
- Hellmann J. R., Stubican V. S., Stable and Metastable Phase Relations in the System  $ZrO_2$ -CaO, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) pp. 260-264.
- Lee W.E., Vieira W., Zhang S., Arari K.G., Sarpoolaky H.y Parr C., Castable refractory concretes, *Inter. Mater. Rev.* 46 (2001) pp. 145-167.
- Luo J., Stevens R., Porosity dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TPZ ceramics, *Ceram.Int.* 25 (1999) pp. 281-286.
- Muccillo R., Netto R.C. B., Muccillo E.N.S, Synthesis and characterization of calcia fully stabilized zirconia solid electrolytes, *Mat. Letters.* 49 (2001) pp. 197-201.
- Muromura T., Hinatsu Y., Phase relation of ternary system  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$ , *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) pp. 61-67.
- Nonnet E., Lequeux N., Boch P., Colston S.L., Barnes P., In Situ X-ray Diffraction and Young's Modulus Measurement during Heat Treatment of High-Alumina Cement Castables, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) pp. 583-587.
- Obregón A., Rodríguez-Galicia J. L., López-Cuevas J., Pena P., Baudín C., MgO-CaZrO<sub>3</sub>-based refractories for cement kilns, *J. Eur. Cerám. Soc.* 31 (2011) pp. 61-74.
- Parker K.M., Sharp J.H., Refractory calcium aluminate cements, *Trans. J.Br. Ceram. Soc.* 81 (1982) pp. 35-42.

- Pabst W., Gregorová E., Tichá G., Tynora E., Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics. Part 4. Tensile Modulus of porous Alumina and Zirconia Ceramics, *Ceramics- Silikáty*. 48 (2004) pp. 165-174.
- Skinner G.B., Johnston H.L., Thermal Expansion of Zirconium between 298°K and 1600°K, *J.Chem. Phys.* 21 (1953) pp. 1383.
- Spriggs R.M., Expression of effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractories materials, *J. Amer. Ceram. Soc.* 44 (1961) pp. 628.
- Stubican V. S., Corman G. S., Hellmann J.R., Senft G., Phase relationships in some  $ZrO_2$  systems, *Advances in Ceramics. Science and Technology of Zirconia II* 12 (1984) pp. 96-106.
- Suzuki Y., Ohji T., Anisotropic thermal expansion of calcium dialuminate ( $CaAl_4O_7$ ) simulated by molecular dynamics, *Ceram. Int.* 30 (2004) pp. 57-61.

## **CAPÍTULO 6**

### **REACCIÓN-SINTERIZACIÓN POR SPS.**

#### **6.1 Introducción**

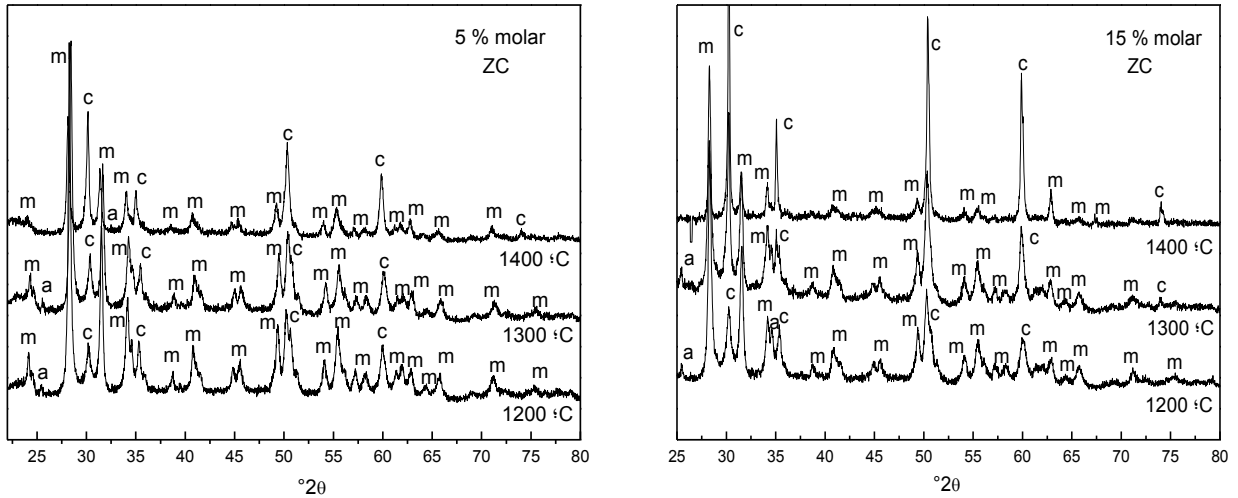
El sinterizado por spark plasma (SPS) representa en la actualidad un avance tecnológico en cuanto a la consolidación de polvos cerámicos dado que posibilita un sinterizado óptimo a menores temperaturas y tiempos cortos en comparación con otras técnicas de sinterizado convencionales (Omori, 2000; Orru et al., 2009; Grasso et al., 2009; Munir et al., 2006). Esta técnica básicamente consiste en la aplicación simultánea sobre el polvo a sinterizar de un pulso de corriente de alto voltaje y presión uniaxial, cuyo efecto combinado deriva en una mejora sustancial de los procesos de densificación y por lo tanto en un progreso de las propiedades mecánicas. En el presente capítulo se estudió el sinterizado de los compositos aplicando esta técnica entre 1200 y 1400 °C. Luego se realizó una comparación entre los resultados obtenidos por SPS y los correspondientes al sinterizado vía convencional (SC).

#### **6.2 Fases determinadas por DRX en función de la composición y de la temperatura de sinterizado.**

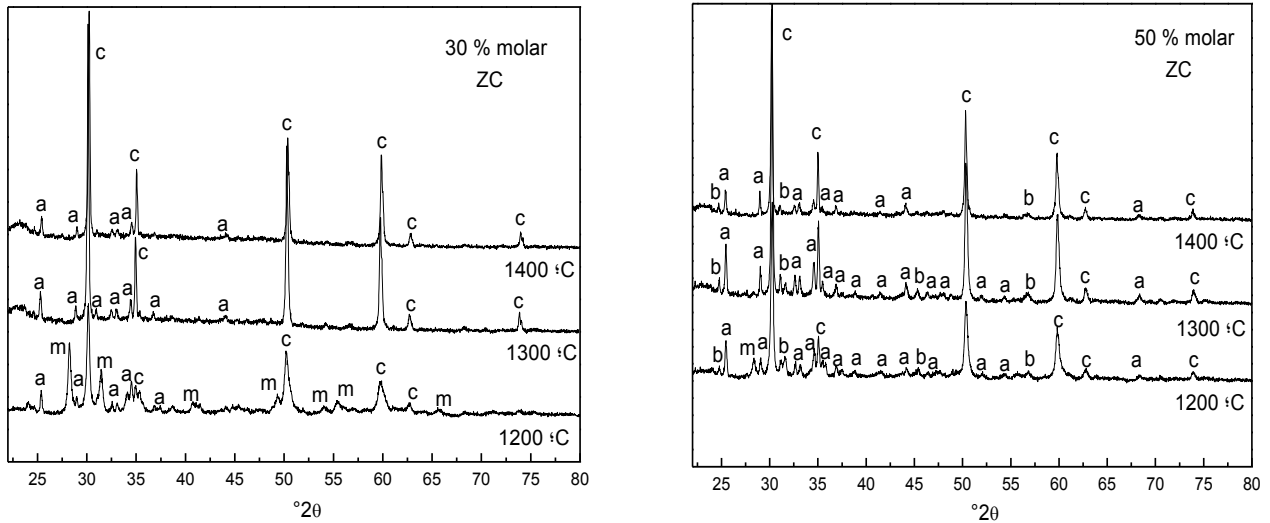
Para los compositos ZC con 5% y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  se determinó por DRX a las distintas temperaturas de sinterizado (1200, 1300 y 1400°C) la presencia de las fases m- $ZrO_2$ , c- $ZrO_2$  y escasa cantidad de  $CaAl_4O_7$  ( $CA_2$ ), fase propia del cemento, predominando notablemente la fase m- $ZrO_2$ , como puede observarse en la figura 6.1. Por otra parte el aumento de la temperatura de sinterizado entre 1200 y 1400 °C derivó en un notable incremento del grado de estabilización de la fase zirconia (mayor formación de fase c- $ZrO_2$ ), efecto visible en el incremento de intensidad de los picos característicos de dicha fase ( $2\theta$ : 30.15; 34.95; 50.22; 59.68) y de mayor magnitud en los compositos con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  por efecto de la mayor cantidad de CaO presente. A la vez se observó una lógica disminución de la cantidad de fase m- $ZrO_2$  con la evolución del tratamiento térmico dado que la fase c- $ZrO_2$  se origina como producto de la reacción entre CaO y m- $ZrO_2$ . Para los compositos ZC con 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1200, 1300 y 1400 °C (figura 6.2) el mayor contenido de cemento determinó la presencia de mayor cantidad de  $CA_2$  (aparecen mayor cantidad de picos correspondientes a dicha fase) y la estabilización total de la fase zirconia como fase cúbica (no se observan picos correspondientes a la fase m- $ZrO_2$ , excepto un solo pico a 1200 °C), de acuerdo al gran contenido de CaO.



Cabe destacar que el  $CA_2$  constituye la única fase conteniendo alúmina aún a 1400 °C, no se detectó ni  $CA_6$  ni  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ).



**Figura 6.1** DRX de los cerámicos ZC a) 5% molar y b) 15% molar sinterizados entre 1200-1400 °C donde se indica como: a:  $CA_2$ , c: c- $ZrO_2$  y m: m- $ZrO_2$ .

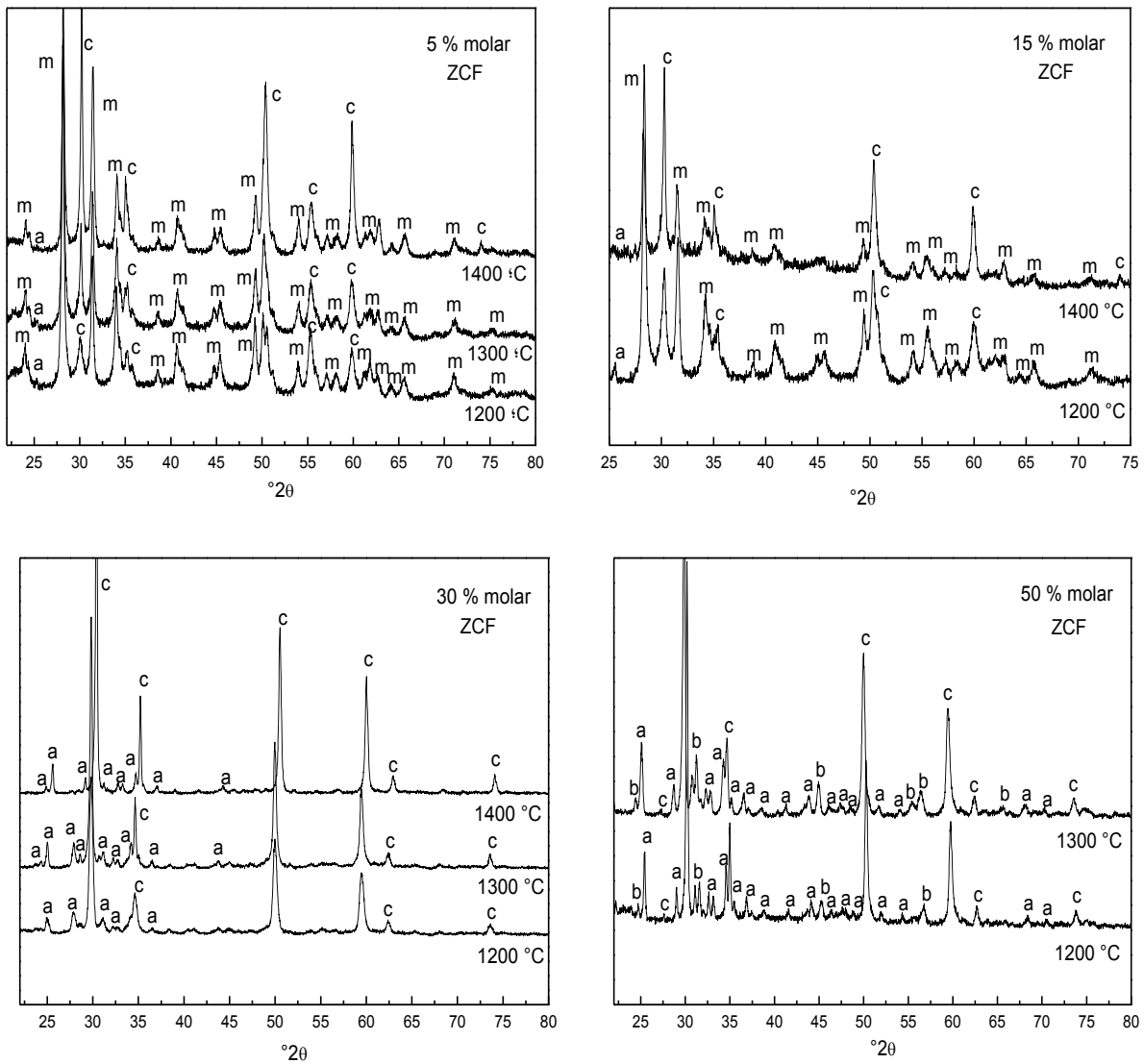


**Figura 6.2.** DRX del cerámico ZC a) 30% molar y b) 50% molar sinterizados entre 1200-1400 °C donde la fase  $CaZrO_3$  se indica como "b".

En tanto en los compositos con 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  se determinó la presencia de las fases c- $ZrO_2$  y  $CA_2$  formándose además  $CaZrO_3$  (CZ) como resultado del exceso de CaO presente en estos compositos. La presencia de  $CaZrO_3$  coincide con lo determinado en el diagrama de fases CaO- $ZrO_2$  para esta

composición. Por otra parte se puede apreciar que al incrementarse la cantidad de cemento en los compositos, disminuye la cantidad de fase m- $ZrO_2$  de manera notable inclusive a bajas temperaturas de sinterizado. Esto indica un marcado efecto de la composición en el grado de estabilización de la zirconia independientemente de la evolución del tratamiento térmico para los compositos con 30 y 50% molar de  $CaO$  en  $ZrO_2$  debido al efecto favorable de la gran concentración de  $CaO$  que intensifica los procesos difusionales involucrados en la mencionada reacción.

Las mismas fases se determinaron para los compositos ZCF de acuerdo a la composición y temperatura de sinterizado, como se indica en las figura 6.3.



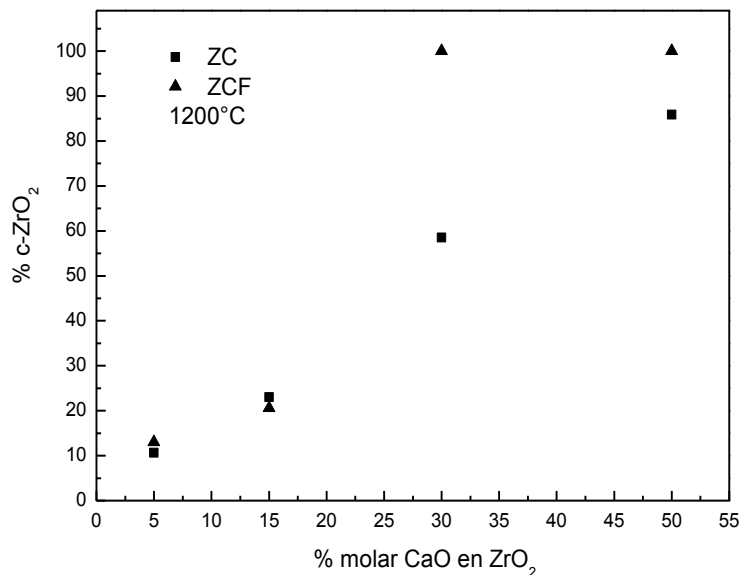
**Figura 6.3** DRX de los compositos ZCF 5,15, 30 y 50% molar sinterizados entre 1200-1400 °C.

### 6.3 Porcentaje de $ZrO_2$ estabilizada en función del contenido de CaO y de la temperatura.

La proporción de fase c- $ZrO_2$  relativa a la fase zirconia correspondiente a cada composito se calculó utilizando el método de Garvie y Nicholson a partir de los datos obtenidos por DRX.

Para los compositos ZC sinterizados a 1200 °C se notó un pronunciado efecto de la composición en el grado de estabilización de la fase zirconia. De hecho a esta temperatura el porcentaje de  $ZrO_2$  estabilizada (c- $ZrO_2$ ) presentó un cambio de gran magnitud entre 10% y 80% en función del contenido de CaO.

Como se observa en la figura 6.4 los compositos de bajo contenido en cemento (5 y 15% molar) sinterizados a esta temperatura presentaron un bajo grado de estabilización: 10% y 22% de fase c- $ZrO_2$  respectivamente, mientras que en los compositos con mayor contenido de cemento (30 y 50% molar) el efecto del mayor contenido de CaO derivó en porcentajes altos de fase c- $ZrO_2$ : 50 y 80% respectivamente.



**Figura 6.4.** Porcentaje de zirconia estabilizada a 1200 °C en función del contenido de CaO.

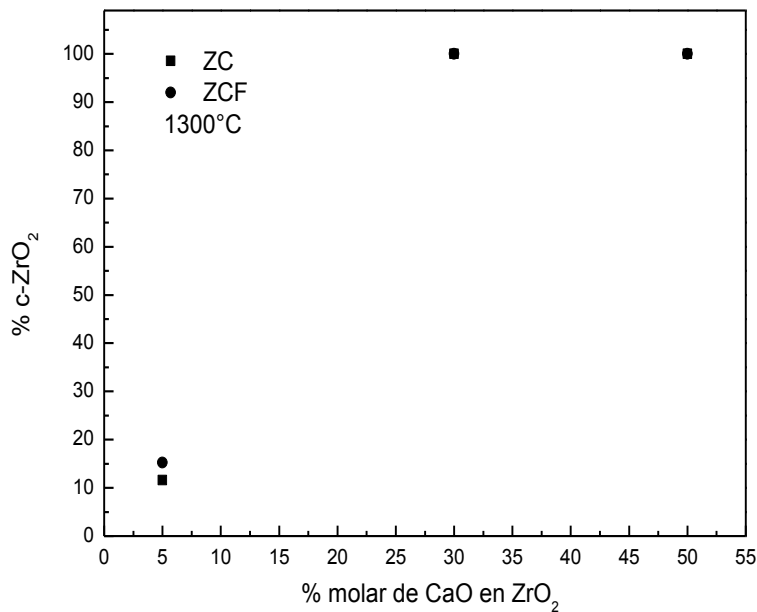
Un comportamiento similar en cuanto al grado de estabilización de la zirconia en función del contenido de cemento se determinó para los compositos ZCF a la misma temperatura (figura 6.4). En este caso el porcentaje de fase c- $ZrO_2$  varió entre 13 y 100% en función del contenido de CaO. Para los compositos con 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  se determinó la estabilización total de la zirconia (la fase zirconia aparece solamente como fase c- $ZrO_2$ ). Se hace evidente para esta

composición a la mencionada temperatura la influencia del tamaño de partícula de la zirconia en el grado de formación de fase cúbica. Al ser la zirconia de grano fino, el menor tamaño de partícula determina una mayor área de contacto entre partículas de reactivos considerando la reacción en estado sólido, de modo que se ve favorecida la difusión del ión  $Ca^{+2}$  en la estructura de la m- $ZrO_2$ , lo cual finalmente al ser en este caso alta la concentración de CaO produce la estabilización total de la fase zirconia como fase cúbica (Tian et al., 2010).

En tanto, como puede observarse en la figura 6.5, a 1300 °C para el cerámico ZC de contenido 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  se determinó estabilización total de la fase  $ZrO_2$ , siendo notable el efecto de la temperatura de sinterizado dado que a 1200 °C para el mismo cerámico se encontró tan sólo 50% de fase c- $ZrO_2$ .

A la misma temperatura (1300°C) para los cerámicos ZCF se determinó igualmente estabilización total de la fase zirconia a partir de 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$  (figura 6.5).

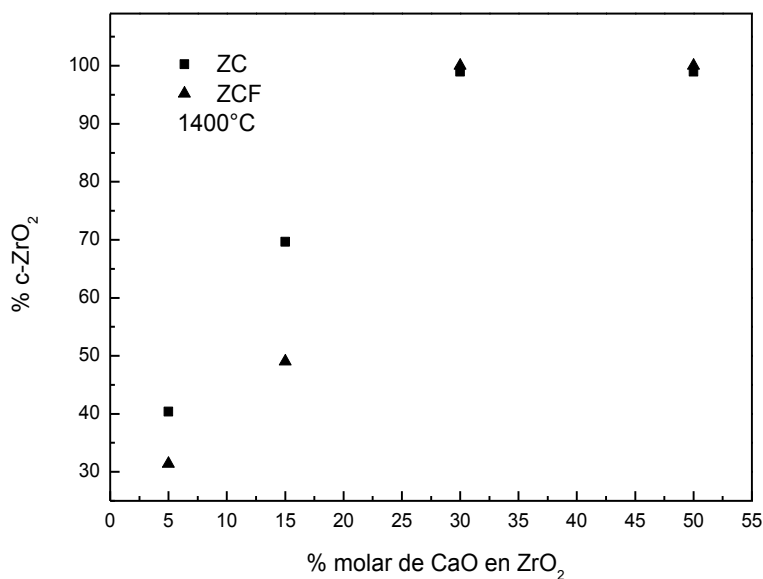
A la vez los compositos ZC y ZCF con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  presentaron un bajo porcentaje de fase c- $ZrO_2$  (inferior al 20%) lo que indica la continuidad a 1300 °C del efecto limitante de la baja concentración de CaO en el avance de la reacción entre dicho reactivo y la m- $ZrO_2$ .



**Figura 6.5.** Porcentaje de zirconia estabilizada a 1300 °C en función del contenido de CaO.

A 1400 °C para los compositos ZC de bajo contenido de cemento (5 y 15%) molar se notó un incremento considerable del grado de estabilización de la fase  $ZrO_2$  en

relación a las temperaturas 1200 y 1300 °C (figura 6.6). Para dichos compositos se determinó un 40 y 70% de fase c- $ZrO_2$  respectivamente. Este hecho revela la efectividad de esta temperatura en la activación de los procesos difusionales involucrados en la reacción mencionada, inclusive a bajos contenidos de CaO.



**Figura 6.6** Porcentaje de zirconia estabilizada a 1400 °C en función de la composición

A la misma temperatura 1400 °C para los compositos ZCF de bajo contenido en cemento se determinaron porcentajes de fase c- $ZrO_2$  del orden entre 32% y 50%. En tanto para los compositos ZC y ZCF con contenido de 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$  se determinó lógicamente la estabilización total de la fase zirconia.

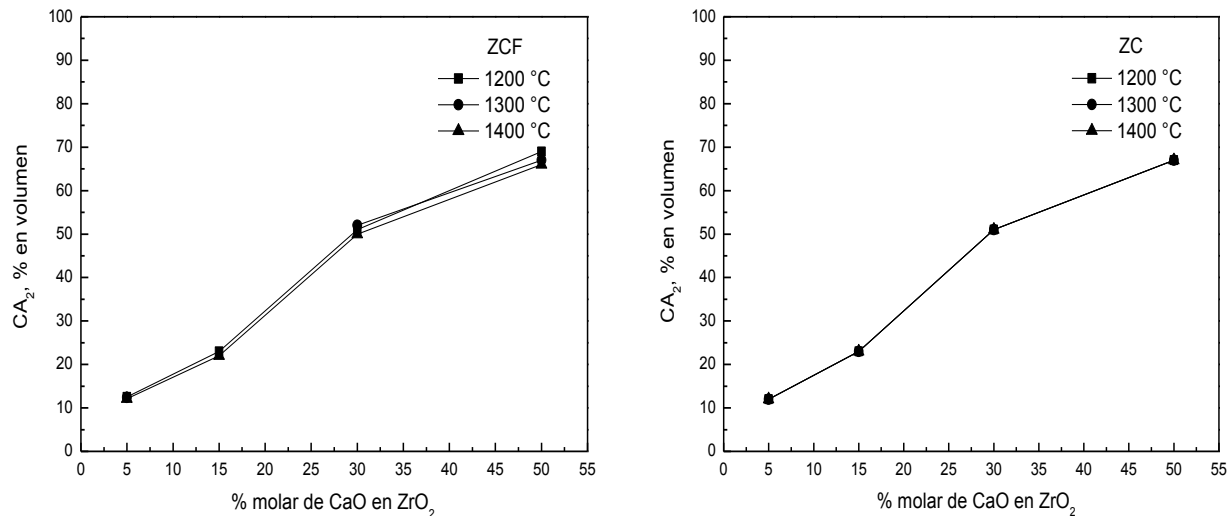
En conclusión en cuanto al efecto del contenido de CaO del cerámico sobre el grado de estabilización de la fase zirconia, a partir de 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  se determinó un grado de estabilización total (la fase zirconia aparece en su totalidad como fase c- $ZrO_2$ ) independientemente de la temperatura de sinterizado tanto para los cerámicos ZCF como para los ZC, excepto el caso de este último cerámico a 1200 °C que presentó un grado de estabilización parcial (60% de fase c- $ZrO_2$ ) debido al efecto de la baja temperatura junto con la influencia del tamaño de partícula.

Consecuentemente el efecto de la temperatura de sinterizado sobre el grado de estabilización de la fase zirconia fue notable en los cerámicos de bajo contenido de cemento (5 y 15% molar).

En este caso el incremento en el porcentaje de fase c- $ZrO_2$  con la temperatura fue más pronunciado entre 1300 y 1400°C.

#### 6.4 Estimación semicuantitativa de las fases determinadas por DRX.

En las figuras 6.7 a 6.9 se muestra la variación en porcentaje en volumen de las fases determinadas por DRX:  $m$ - $ZrO_2$ ,  $c$ - $ZrO_2$ ,  $CA_2$  y  $CaZrO_3$  en función del porcentaje molar de  $CaO$  en  $ZrO_2$  para los compositos ZCF y ZC sinterizados entre 1200 y 1400 °C.



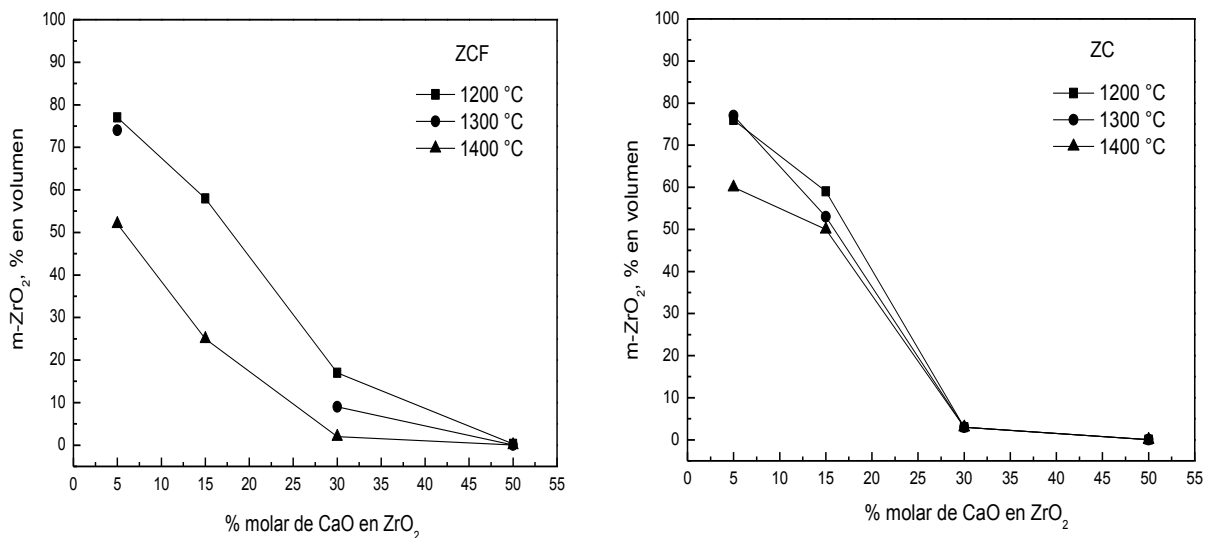
**Figura 6.7** Porcentaje en volumen de  $CA_2$  en función del contenido de  $CaO$  para los compositos ZC y ZCF sinterizados entre 1200 y 1400 °C.

Como puede observarse en la figura 6.7 la cantidad de dialuminato de calcio ( $CA_2$ ) fase propia del cemento aumentó de forma apreciable al incrementarse la cantidad de cemento y consecuentemente de  $CaO$  y  $Al_2O_3$  resultando independiente de la temperatura de sinterizado. En los compositos 5% molar se determinó un 12% en volumen de  $CA_2$ , mientras que el gran contenido de cemento de los compositos 50% molar determinó un 65% en volumen de este compuesto.

Por otra parte, como se puede ver en la figura 6.8 en ambos casos, el porcentaje en volumen de la fase  $m$ - $ZrO_2$  disminuyó considerablemente al aumentar el contenido de  $CaO$  debido a la estabilización de la zirconia como fase cúbica ( $c$ - $ZrO_2$ ).

En la figura 6.8 se muestra la variación en porcentaje en volumen de la fase  $m$ - $ZrO_2$ . Para los compositos con 5% molar de  $CaO$  en  $ZrO_2$ , ZC y ZCF el porcentaje en volumen de  $m$ - $ZrO_2$  resultó elevado representando el 80% entre 1200 y 1300 °C y aproximadamente el 60% a 1400 °C, constituyendo la fase principal en estos compositos. En tanto los compositos 15% molar ZC y ZCF presentaron un porcentaje en volumen de  $m$ - $ZrO_2$  entre 50 y 60% en el rango de tratamiento térmico evaluado, excepto el composito ZCF sinterizado a 1400 °C que presentó un porcentaje en volumen de  $m$ - $ZrO_2$  notablemente inferior de 25% debido a la

mayor conversión a  $c-ZrO_2$  por el efecto combinado de la temperatura de sinterizado y la reducción del tamaño de partícula de la  $m-ZrO_2$ .



**Figura 6.8** Porcentaje en volumen de  $m-ZrO_2$  en función del contenido de CaO para los compositos ZC y ZCF sinterizados entre 1200 y 1400 °C.

En los compositos 30% molar ZC el contenido de  $m-ZrO_2$  resultó nulo independientemente de la temperatura de sinterizado dado que el alto contenido de cemento derivó en una conversión total de  $m-ZrO_2$  en  $c-ZrO_2$ .

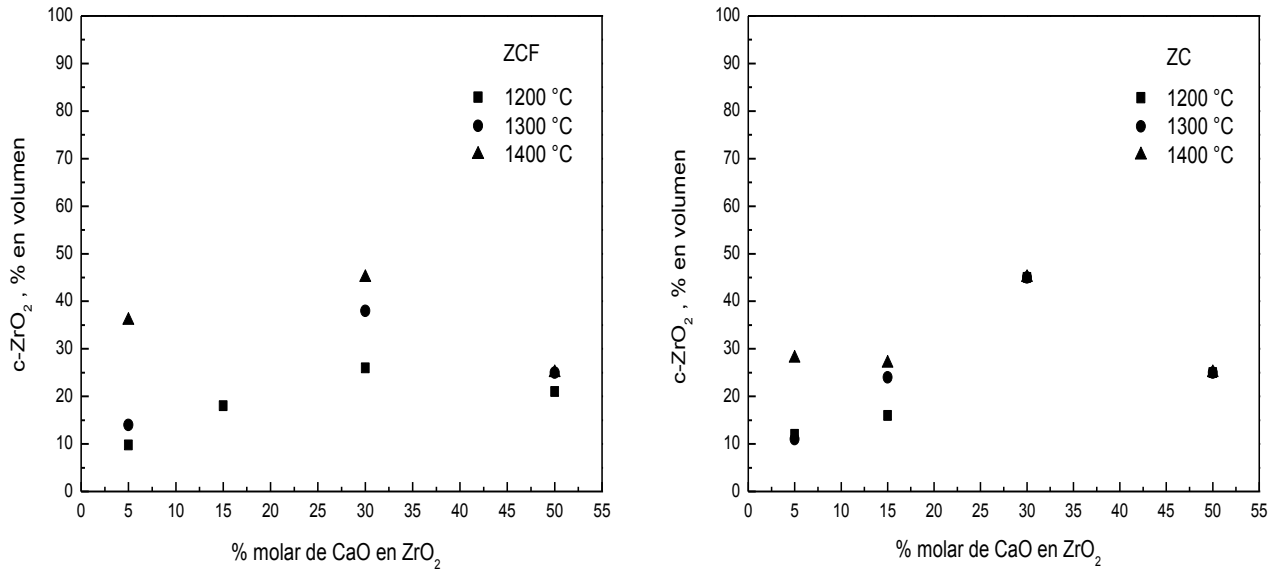
En tanto en los compositos 30% molar ZCF el porcentaje en volumen de  $m-ZrO_2$  resultó pequeño representando un 20 y 10% a 1200 y 1300 °C respectivamente y fue nulo a 1400 °C.

Para los compositos 50% molar ZC y ZCF el contenido de  $m-ZrO_2$  como era de esperar resultó nulo en todo el rango de tratamiento térmico considerado dado que el elevado contenido de cemento derivó en la conversión total de  $m-ZrO_2$  a  $c-ZrO_2$ . Como se observa en la figura 6.9 el porcentaje en volumen de  $c-ZrO_2$  varió entre 10 y 45% en función de la composición y de la temperatura de sinterizado.

Para los compositos 5% molar ZC y ZCF el contenido de  $c-ZrO_2$  a 1200 y 1300 °C resultó bajo del orden del 10%, mientras que el sinterizado a 1400 °C derivó en ambos casos en un incremento notable del contenido de dicha fase que resultó próximo al 30% en volumen. Este mismo contenido se determinó para el composito 15% molar ZCF sinterizado a 1300 y 1400 °C.

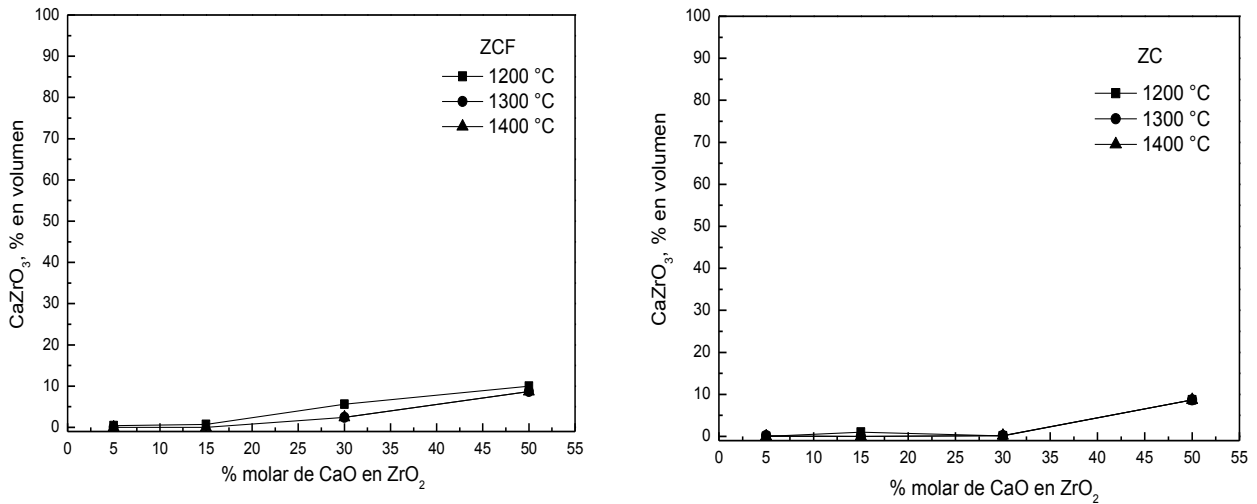
En tanto el composito 30% molar ZC presentó un alto contenido de  $c-ZrO_2$  que resultó del 45% en volumen independientemente de la temperatura de sinterizado, lo que claramente indica un efecto predominante de la composición (alto contenido de cemento).

En cambio en el composito 30% molar ZCF el contenido de  $c-ZrO_2$  resultó inferior a 1200 °C y 1300 °C, siendo de aproximadamente 26% y 38% respectivamente, lo que puede explicarse por la formación de  $CaZrO_3$ .



**Figura 6.9** Porcentaje en volumen de c-ZrO<sub>2</sub> en función del contenido de CaO para los compositos ZC y ZCF sinterizados entre 1200 y 1400 °C.

En la figura 6.10 se muestra la variación en porcentaje en volumen de la fase CaZrO<sub>3</sub>.



**Figura 6.10** Porcentaje en volumen de CaZrO<sub>3</sub> en función del contenido de CaO para los compositos ZC y ZCF sinterizados entre 1200 y 1400 °C

Como se observa en dicha figura, la formación de CaZrO<sub>3</sub> explica claramente la notable disminución del contenido de c-ZrO<sub>2</sub> determinada para los compositos



50% molar ZC y ZCF que resultó de un orden del 25% en volumen (marcadamente inferior respecto al contenido de los compositos 30% molar). Este compuesto se presentó en muy baja proporción y únicamente en los compositos con mayor contenido de cemento, representando aproximadamente un 9% en volumen para los compositos 50% molar. A la vez sólo en los compositos 30% molar ZCF se detectó pequeña cantidad de  $CaZrO_3$ , variable entre 2,5 y 6% en volumen, lo que indica un efecto favorable de la reducción del tamaño de partícula en la reacción de formación de dicho compuesto.

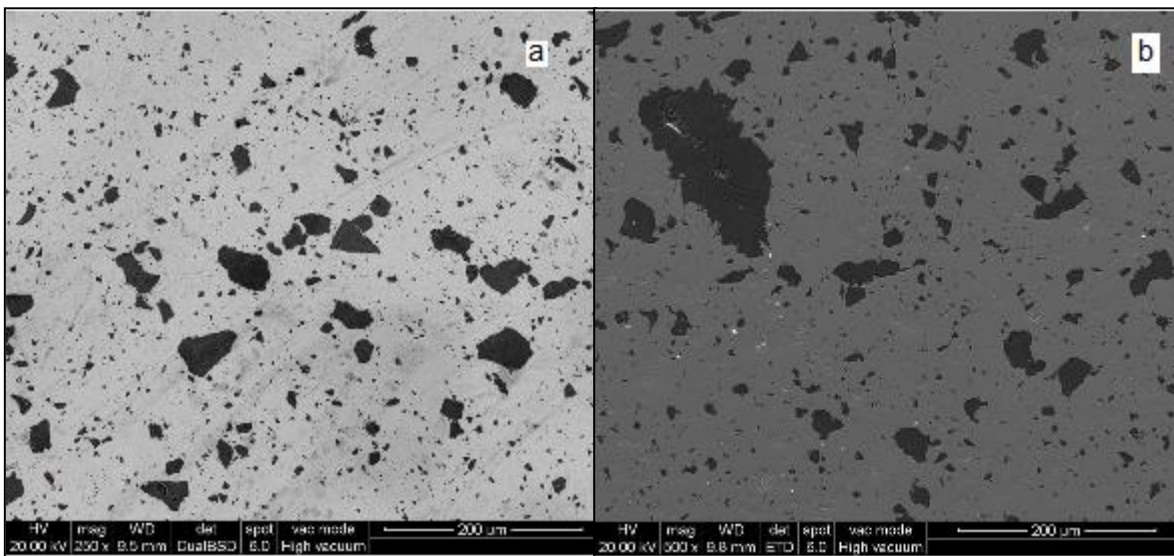
### 6.5 Análisis microestructural

La microestructura de los compositos se evaluó por MEB.

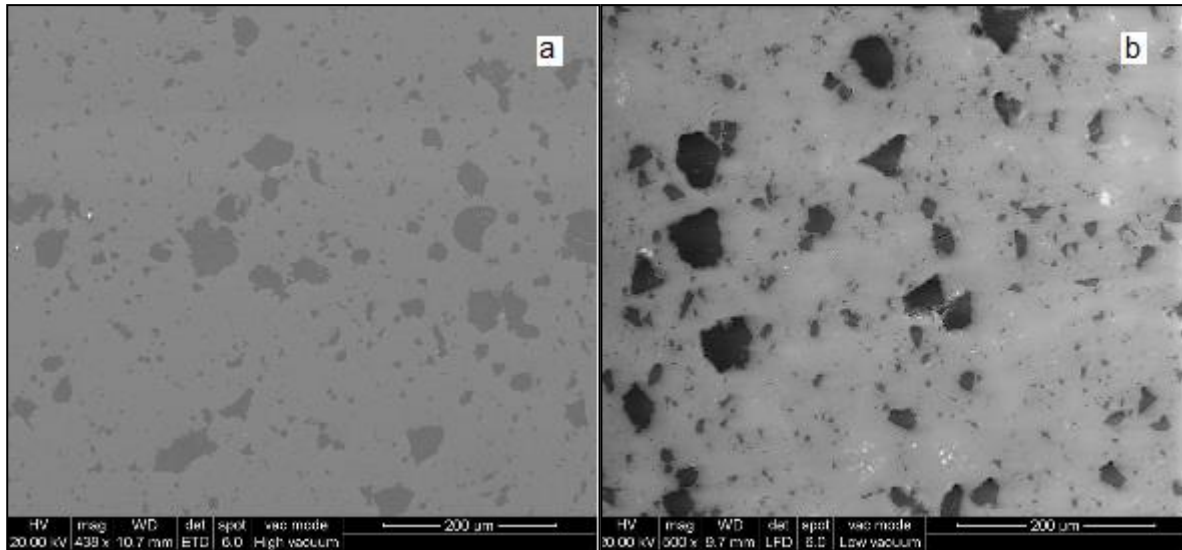
A la vez, con el fin de sustentar los resultados obtenidos por DRX, se analizó mediante EDAX la composición química de cada una de las fases presentes, realizando un análisis cuantitativo a tal fin.

En las figuras 6.11 y 6.12, se muestra la microestructura de los compositos 5 % molar ZC y ZCF sinterizados a 1200 y 1300 °C.

Estos compositos presentaron una microestructura densa y semejante caracterizada por una matriz continua de granos de  $ZrO_2$  (granos claros) que constituye la fase mayoritaria en volumen, encerrando pequeña cantidad de granos de  $CA_2$  (granos oscuros) de diferentes tamaños distribuidos de forma heterogénea a lo largo de la matriz. Se ha de recordar que el  $CA_2$  constituye la fase cementicia en la composición de estos cerámicos.

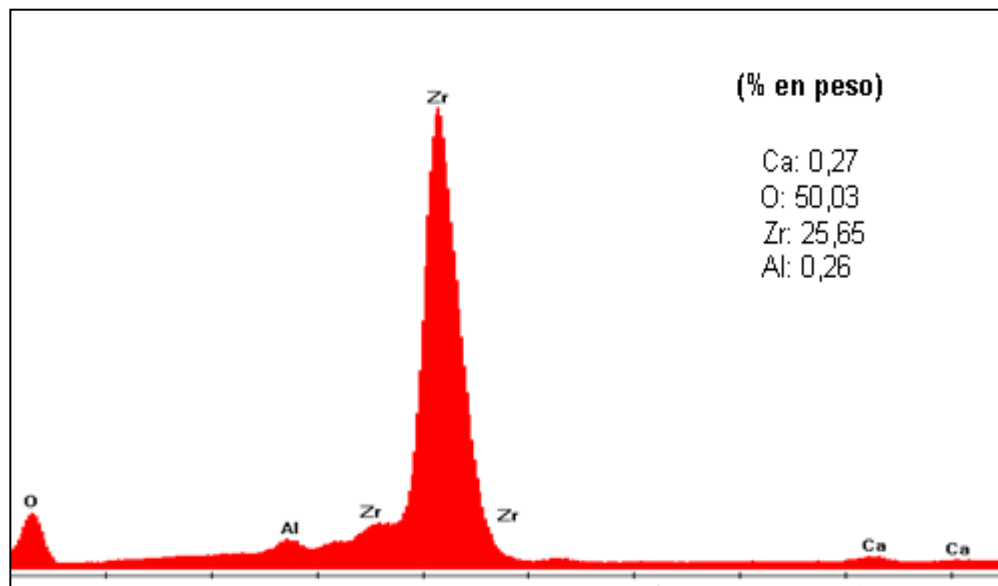


**Figura 6.11:** MEB de los compositos 5 % molar sinterizados a 1200 °C a) ZC y b) ZCF.

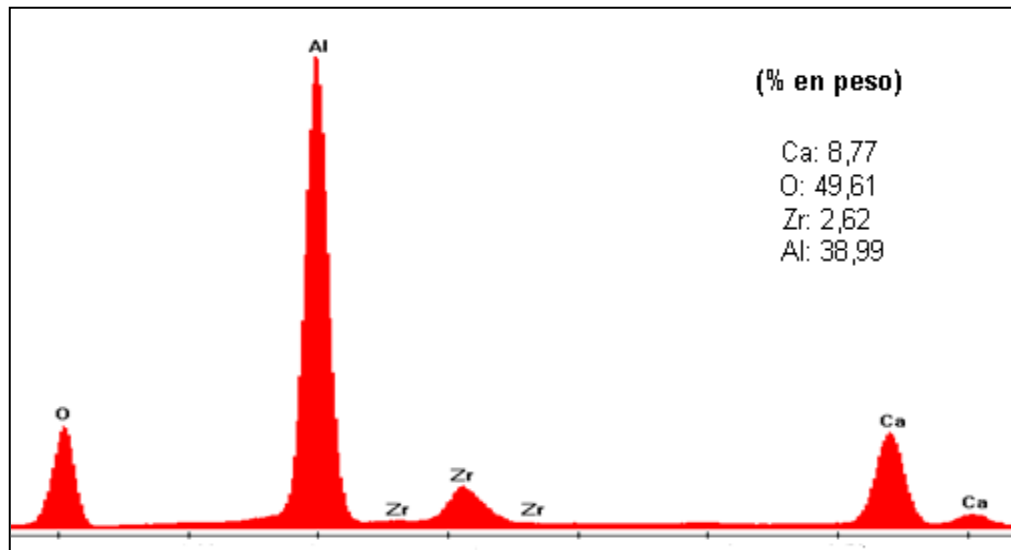


**Figura 6.12** MEB de los compositos 5% molar sinterizados a 1300 °C a) ZC y b) ZCF.

En las figuras 6.13 y 6.14 se muestran los espectros obtenidos por EDAX, correspondientes al composito 5 % molar ZCF sinterizado a 1300 °C. La cuantificación de los elementos químicos en cada fase verificó la presencia de  $m-ZrO_2$  (granos claros) y de  $CA_2$  (granos oscuros).

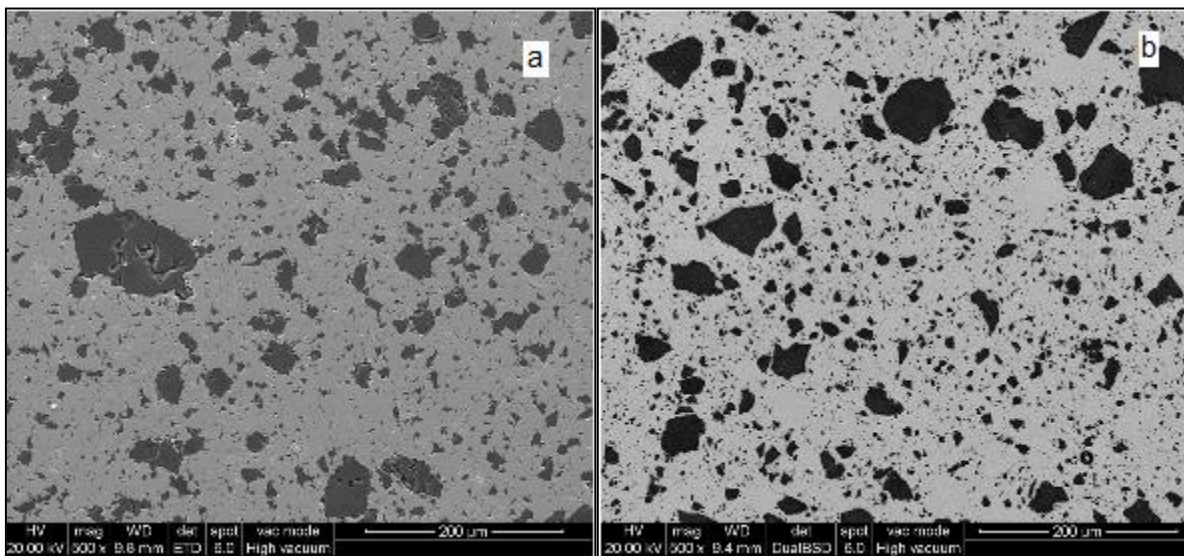


**Figura 6.13** MEB-EDAX sobre granos claros del composito 5% molar ZCF sinterizado a 1300 °C.

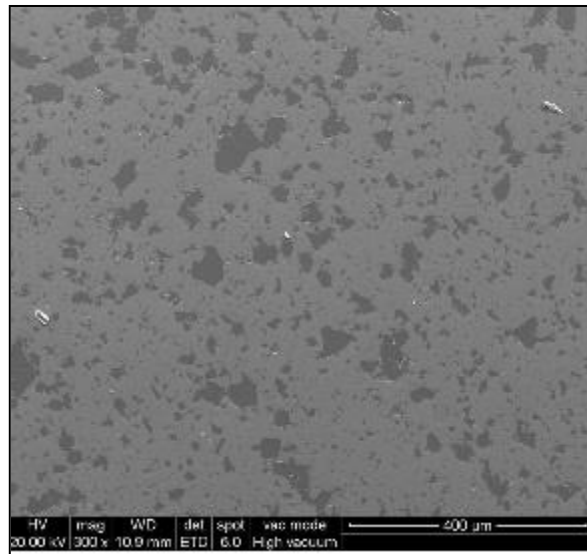


**Figura 6.14** MEB-EDAX sobre granos oscuros del cerámico 5% molar ZCF sinterizado a 1300 °C.

En tanto en la figura 6.15 se muestra la microestructura obtenida por MEB de los compositos 15% molar ZC y ZCF sinterizados a 1200 °C, mientras que en la figura 6.16 se muestra la microestructura del mismo composito ZC sinterizado a 1300 °C.



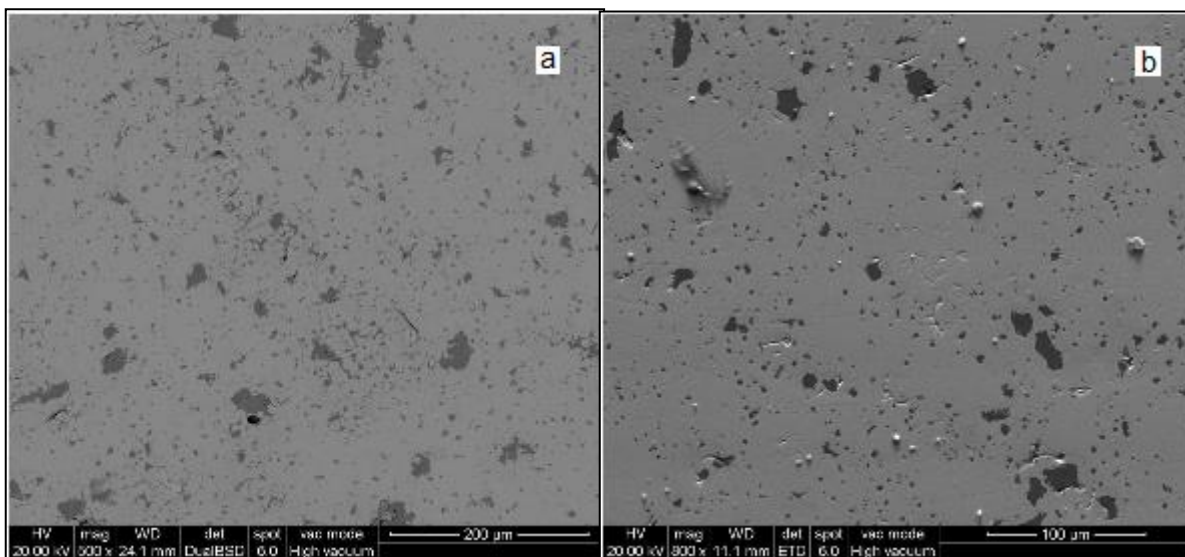
**Figura 6.15:** MEB de los compositos 15% molar sinterizados a 1200 °C a) ZC y b) ZCF



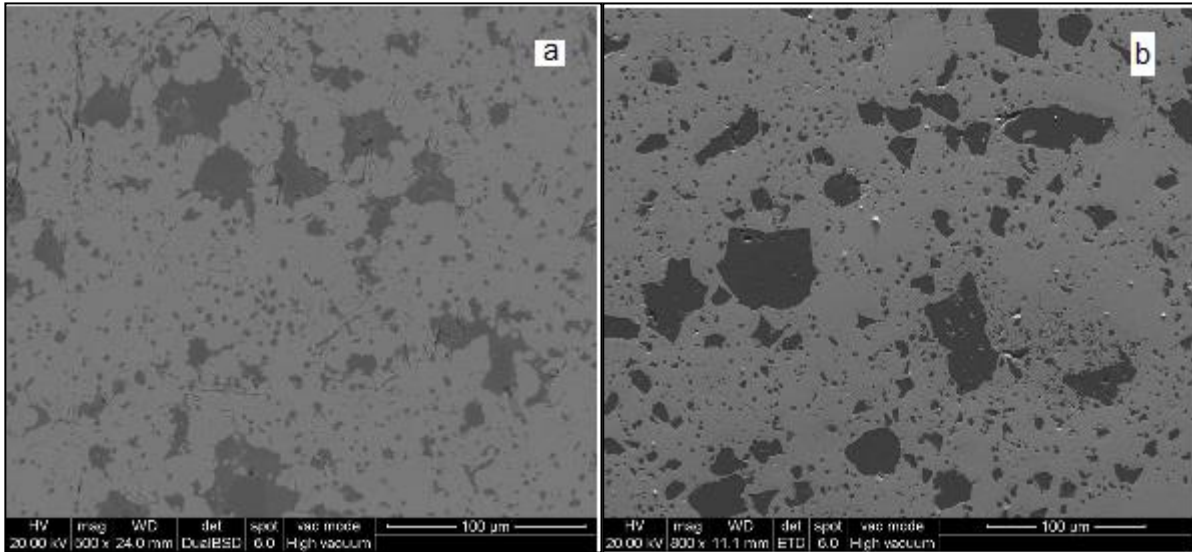
**Figura 6.16:** MEB del composito 15% molar ZC sinterizado a 1300 °C

La microestructura de estos compositos resultó similar a la de los compositos 5 % molar, aunque claramente se observó mayor cantidad de granos de  $CA_2$  debido al mayor contenido de cemento.

A 1400 °C, como se puede ver en las figuras 6.17 y 6.18 se presentó un cambio en la microestructura de los cerámicos ZC y ZCF de bajo cemento: los granos de  $CA_2$  se encontraron más dispersos a través de la matriz de zirconia y presentaron menor tamaño que a temperaturas inferiores debido a que el tratamiento térmico produjo la descomposición del  $CA_2$ .



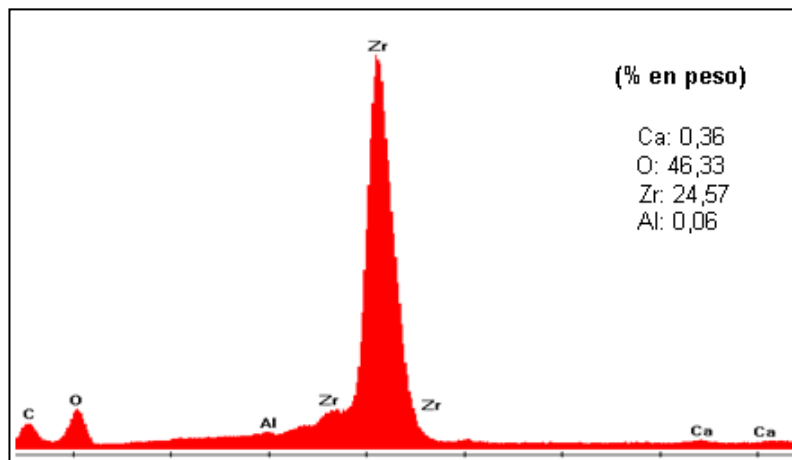
**Figura 6.17** MEB de los compositos 5% molar sinterizados a 1400 °C a) ZC y b) ZCF



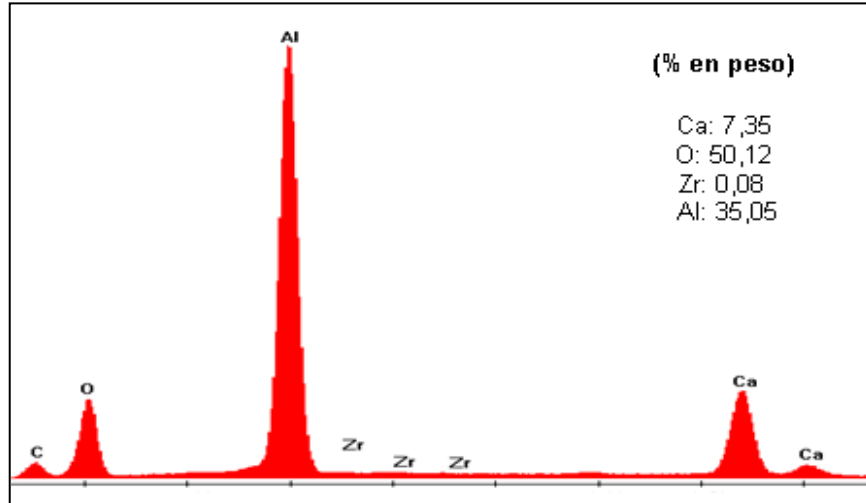
**Figura 6.18** MEB de los compositos 15% molar sinterizados a 1400 °C a) ZC y b) ZCF

Evidentemente a esta temperatura se ve favorecida la reacción de formación de  $c-ZrO_2$  por la difusión del ión  $Ca^{+2}$  proveniente del  $CA_2$ , como lo demostraron los altos porcentajes de fase cúbica determinados por el método de Garvie y Nicholson. A la vez esto explica la reducción del tamaño de grano del  $CA_2$  que resultó más notable para los compositos ZCF dado que en estos, el pequeño tamaño de partícula de la  $ZrO_2$  implica una mayor reactividad entre la zirconia y el óxido de calcio.

En las figuras 6.19 y 6.20 se muestran los espectros obtenidos por EDAX, correspondientes al composito 15 % molar ZCF sinterizado a 1400 °C. La cuantificación de los elementos químicos en cada fase verificó la presencia de  $m-ZrO_2$  (granos claros) y de  $CA_2$  (granos oscuros).

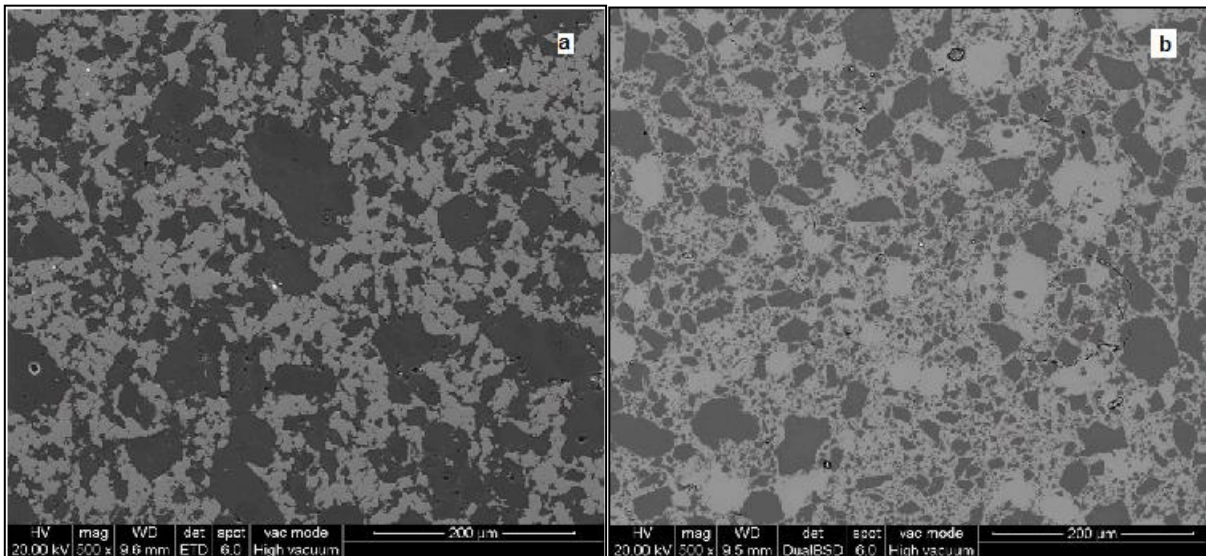


**Figura 6.19** MEB-EDAX sobre granos claros del composito 15% molar ZCF sinterizado a 1400 °C.

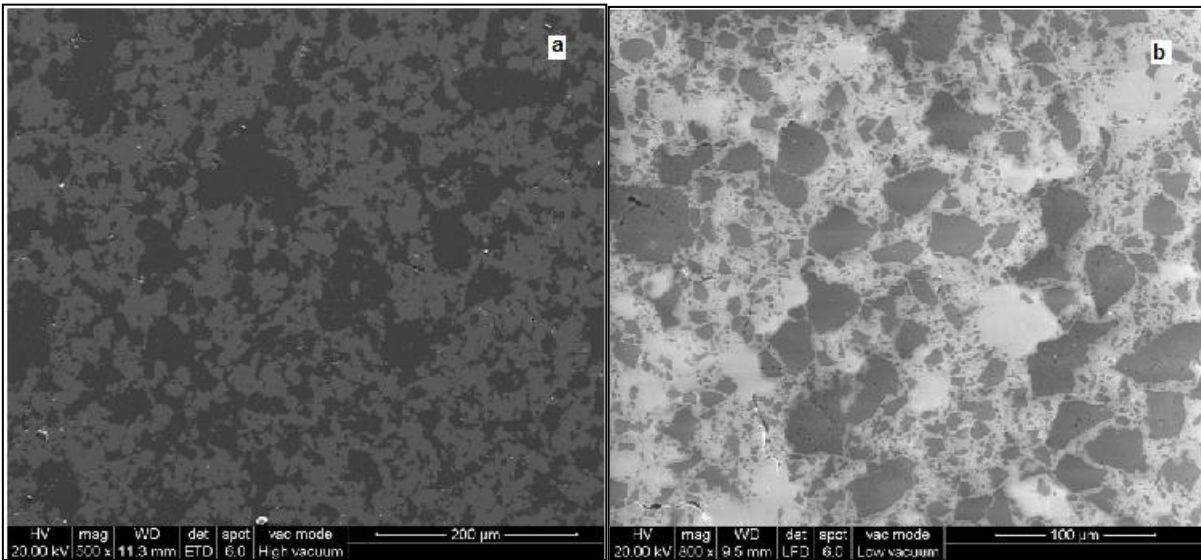


**Figura 6.20** MEB-EDAX sobre granos oscuros del composito 15% molar ZCF sinterizado a 1400 °C.

En tanto para los cerámicos ZC con 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  se observó un cambio de la configuración microestructural debido al aumento de la cantidad de  $Ca_2$ : las fases c-  $ZrO_2$  y  $Ca_2$  coexisten en igual proporción sin distinguirse fase continua alguna (figuras 6.20 y 6.21). Es decir, se observa un entrecruzamiento entre granos de  $ZrO_2$  y de  $Ca_2$ . A la vez no se observó cambio apreciable en la microestructura con el tratamiento térmico entre 1200 y 1300 °C. Sin embargo los cerámicos ZCF de igual composición presentaron una microestructura bien diferenciada con respecto a los cerámicos ZC caracterizada por la presencia de una matriz conformada por granos de zirconia con gran cantidad de granos de  $Ca_2$  dispersos.



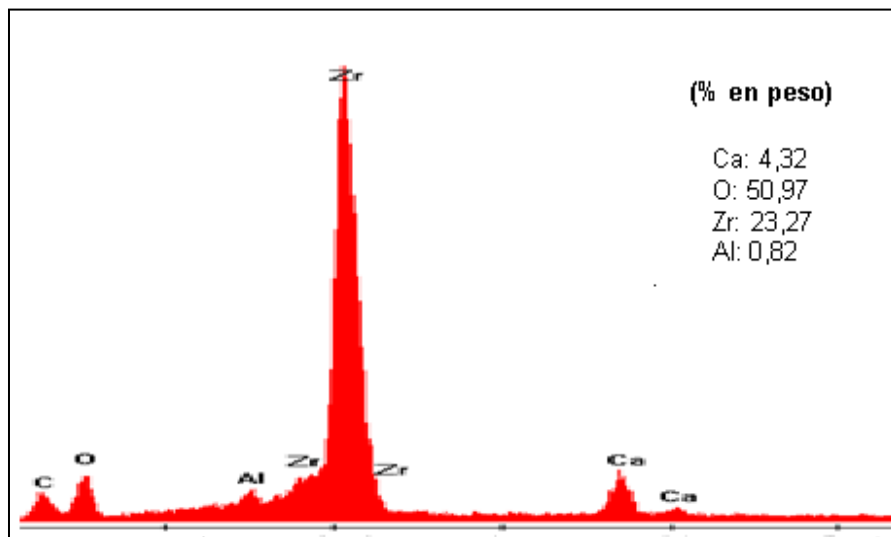
**Figura 6.21** MEB de los compositos 30 % molar sinterizados a 1200 °C a) ZC y b) ZCF.



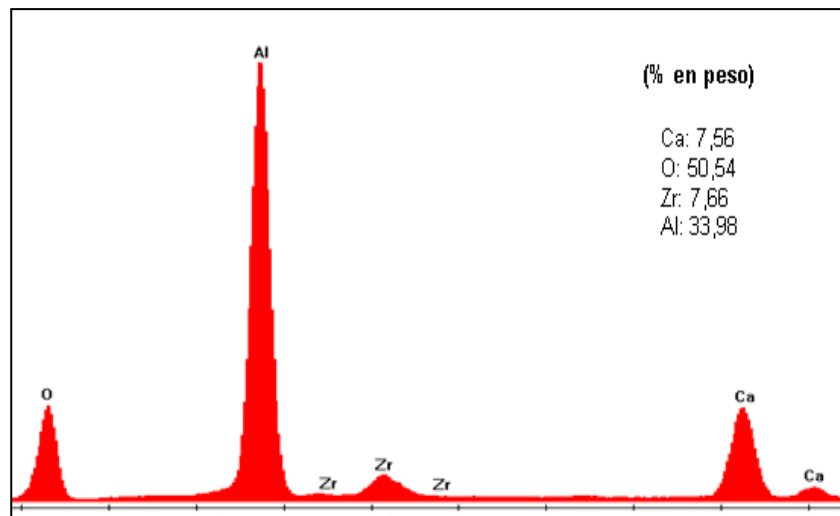
**Figura 6.22** MEB de los compositos 30 % molar sinterizados a 1300 °C a) ZC y b) ZCF.

En las figuras 6.23 y 6.24 se muestran los espectros obtenidos por EDAX, correspondientes al composito 30 % molar ZCF sinterizado a 1300 °C.

La cuantificación de los elementos químicos (porcentaje en peso de cada átomo) en cada fase verificó la presencia de  $c$ - $ZrO_2$  (granos claros) y de  $CA_2$  (granos oscuros).

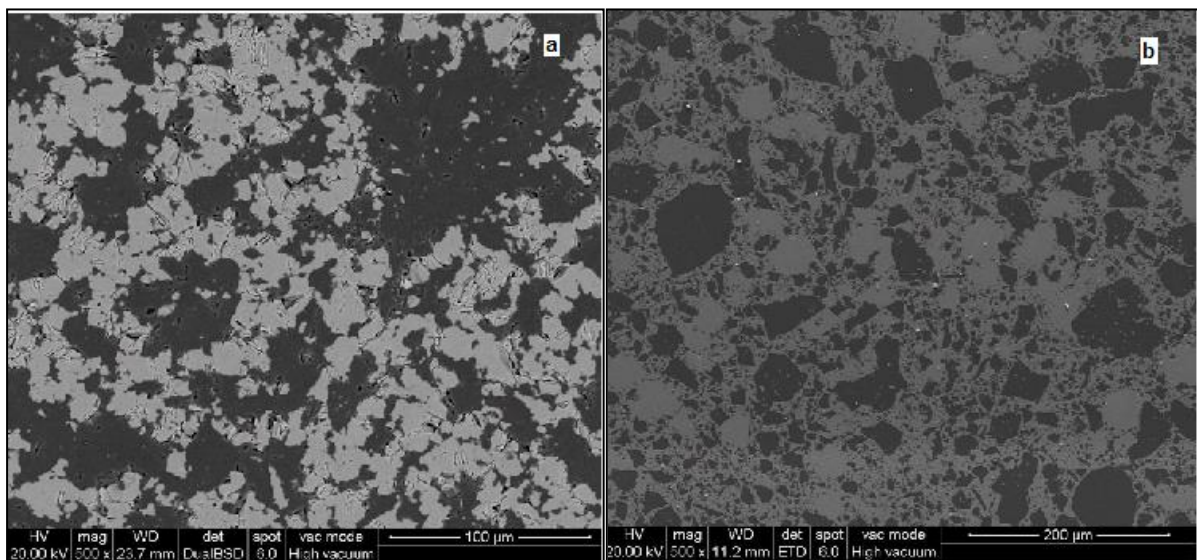


**Figura 6.23** MEB-EDAX sobre granos claros del composito 30 % molar ZCF sinterizado a 1300 °C.



**Figura 6.24** MEB-EDAX sobre granos oscuros del composito 30 % molar ZCF sinterizado a 1300 °C.

En tanto en la figura 6.25 se muestra la microestructura de los compositos 30% molar ZC y ZCF sinterizados a 1400 °C.

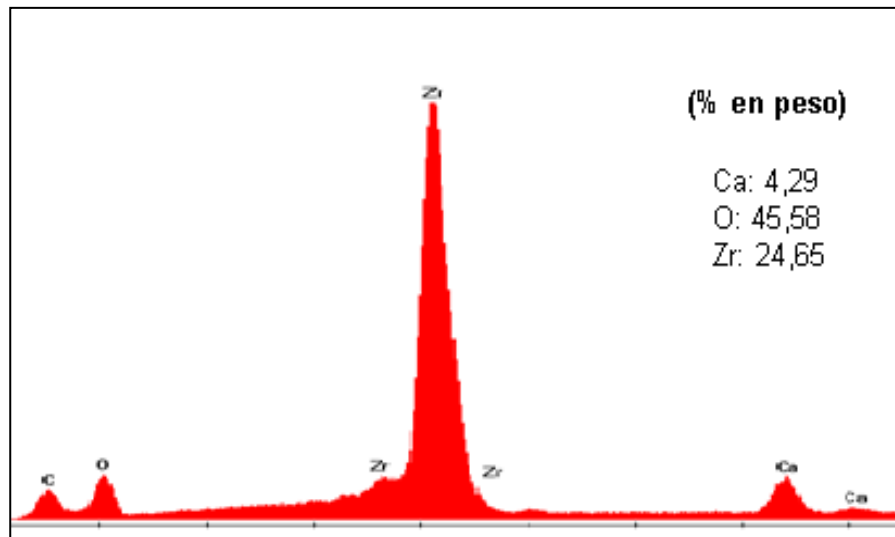


**Figura 6.25** MEB de los compositos 30 % molar sinterizados a 1400 °C a) ZC y b) ZCF.

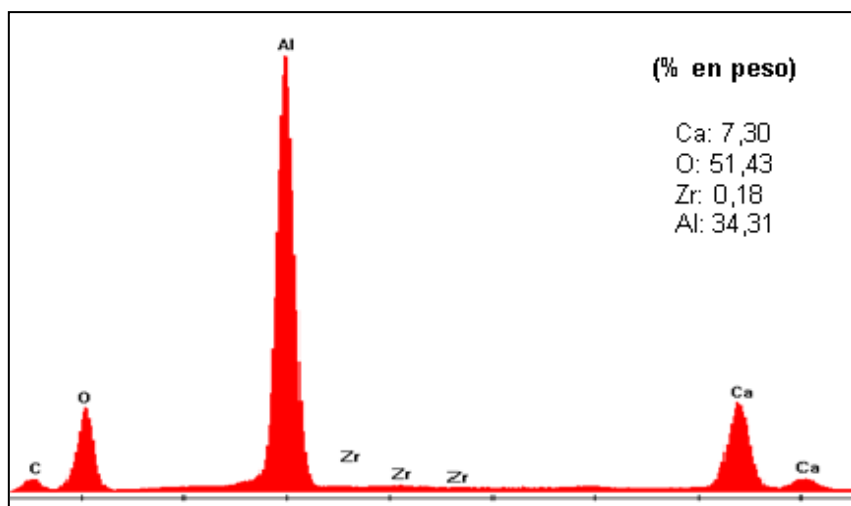
Como se observa en dicha figura, el composito 30% molar ZC debido a su configuración microestructural, consistente en un entrecruzamiento entre granos de  $c\text{-}ZrO_2$  y  $CA_2$ , presentó microgrietas probablemente originadas por las tensiones producidas por la gran diferencia entre los coeficientes de dilatación



térmica entre ambas fases (Suzuki y Ohji, 2004; Skinner y Johnstone, 1953). En tanto en la configuración microestructural del composito 30% molar ZCF caracterizada como se mencionó anteriormente por una matriz de  $ZrO_2$  conteniendo granos dispersos de  $CA_2$  no se evidenció microagrietamiento a la temperatura citada. En las figuras 6.26 y 6.27 se muestran los espectros obtenidos por EDAX, correspondientes al composito 30 % molar ZCF sinterizado a 1400 °C. La cuantificación de los elementos químicos en cada fase verificó la presencia de c- $ZrO_2$  (granos claros) y de  $CA_2$  (granos oscuros).



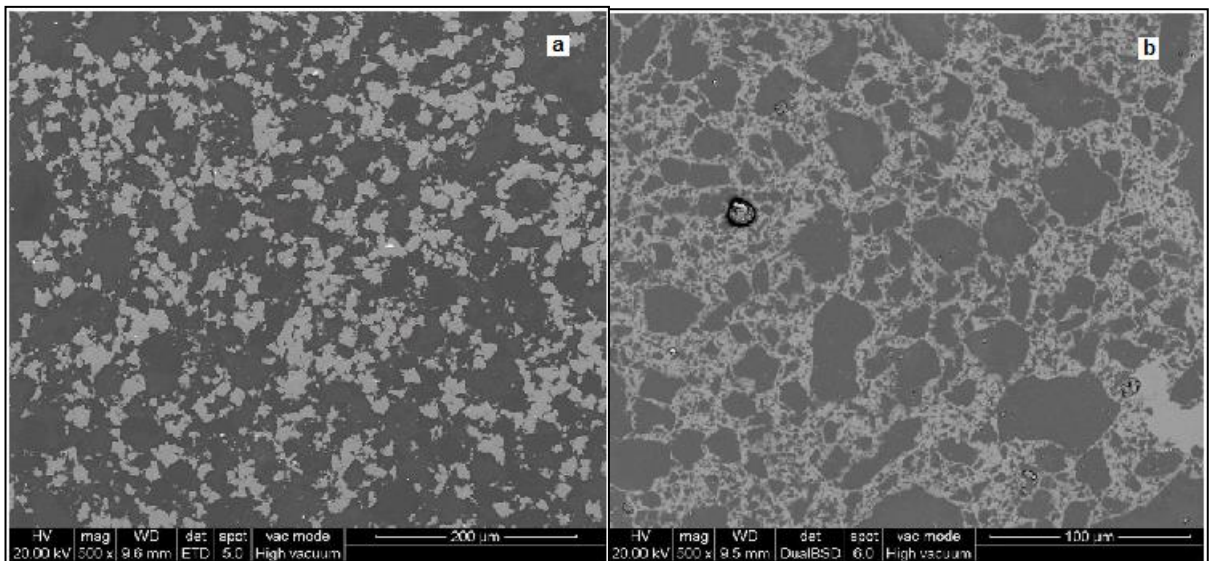
**Figura 6.26** MEB-EDAX sobre granos claros del composito 30% molar ZCF sinterizado a 1400 °C.



**Figura 6.27** MEB-EDAX sobre granos oscuros del composito 30% molar ZCF sinterizado a 1400 °C.

En tanto, como se observa en la figura 6.28 los cerámicos con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados a 1200 °C presentaron similar microestructura con los correspondientes cerámicos 30% molar.

Para esta composición, como se ve claramente en la misma figura, resultó más notable la diferencia de configuración microestructural entre los compositos ZC y ZCF anteriormente descrita.



**Figura 6.28** MEB de los compositos 50 % molar sinterizados a 1200 °C a) ZC y b) ZCF.

### 6.6 Evolución del sinterizado en función del tratamiento térmico y del cambio de composición.

En las tablas 6.1 y 6.2 se muestran las principales características texturales: densidad aparente, densidad teórica, densidad relativa y porosidad de los compositos ZC y ZCF sinterizados por SPS.

La densidad aparente de los distintos cerámicos se midió por el método de inmersión en mercurio.

La densidad relativa se calculó a partir de la densidad teórica considerando la fracción en volumen de cada fase y la densidad de las fases individuales.

La fracción en volumen de las fases presentes en los diferentes compositos se estimó en base al análisis por DRX conocido el contenido relativo de  $ZrO_2$  estabilizada y partiendo de un análisis racional a partir de la composición química considerando que el contenido de alúmina del cemento forma parte del dialuminato de calcio ( $CaAl_4O_7$ ).

A continuación se analizarán estos resultados.

**Tabla 6.1** Efecto de la temperatura de sinterizado en la densificación de los compositos de la serie ZC.

SERIE ZC (SPS)					
Temperatura de Sinterizado (°C)	(% molar CaO en $ZrO_2$ )	Densidad aparente ( $g/cm^3$ )	Densidad teórica ( $g/cm^3$ )	Densidad relativa	Porosidad (%)
1200	5	5,16	5,52	93.4	6.6
	15	4,79	5,17	92.6	7.4
	30	3,97	4,18	95.0	5.0
1300	5	5,27	5,52	95.5	4.5
	15	4,93	5,17	95.4	4.6
	30	4,13	4,18	98.8	1.2
1400	5	5,48	5,52	99.3	0.7
	15	5,12	5,17	99	1
	30	4.05	4.18	97	3

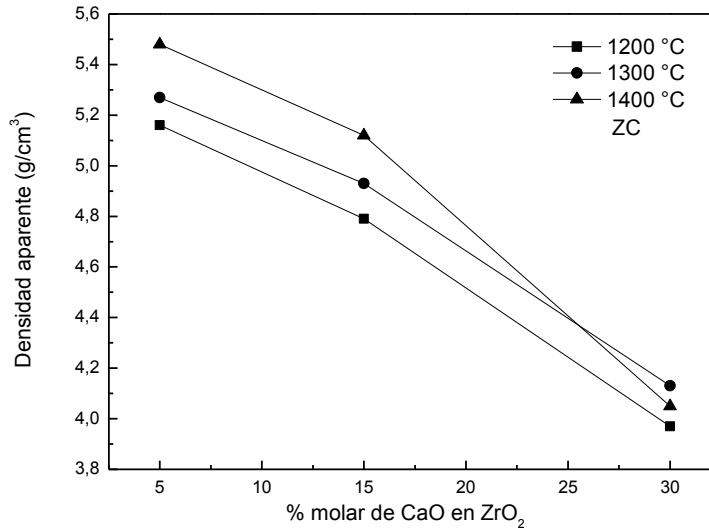
**Tabla 6.2** Efecto de la temperatura de sinterizado en la densificación de los compositos de la serie ZCF.

SERIE ZCF (SPS)					
Temperatura de Sinterizado (°C)	(% molar CaO en $ZrO_2$ )	Densidad aparente ( $g/cm^3$ )	Densidad teórica ( $g/cm^3$ )	Densidad relativa	Porosidad (%)
1200	5	5,23	5,52	94.7	5.3
	15	4,90	5,17	94.8	5.2
	30	4,13	4,18	98.8	1.2
1300	5	5,31	5,52	96.2	3.8
	15	4.92	5,17	95	5
	30	4,08	4,18	97.6	2.4
1400	5	5,39	5,52	97.6	2.4
	15	5,16	5,17	99.8	0.2
	30	4,15	4,18	99.3	0.7

### 6.6.1 Densidad aparente y relativa

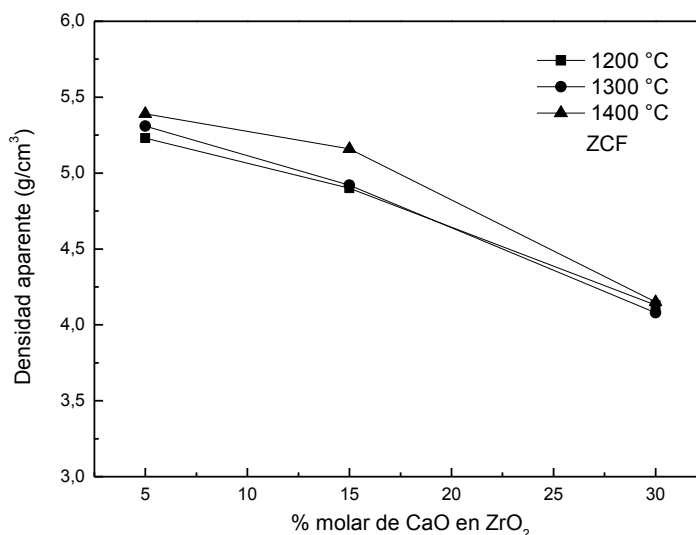
La figura 6.29 muestra la evolución de la densidad aparente en función del contenido de CaO para los compositos ZC sinterizados entre 1200 y 1400°C, que se encontró en un rango aproximado entre 4 y 5,5  $g/cm^3$ . Para los distintos compositos se observó una disminución de la densidad aparente al incrementarse el contenido de CaO, proveniente de la fase cementicia  $CA_2$ . Esto se explica dado que el mayor contenido de cemento se traduce en una mayor cantidad de  $CA_2$  fase de baja densidad (2,98  $g/cm^3$ ) en relación a las fases zirconia monoclinica (5,82  $g/cm^3$ ) y zirconia cúbica (5,55  $g/cm^3$ ) (Rivas Mercury et al., 2003; Muccillo et al., 2001).

A la vez se observa un incremento de la densidad con la temperatura de sinterizado para los compositos con 5 y 10% molar de CaO en  $ZrO_2$ , obteniéndose a 1400°C las mayores densidades. En tanto para los compositos con 30% molar de CaO en  $ZrO_2$  las densidades resultaron menores y muy similares denotando un menor efecto de la temperatura e indicando a la vez que esta composición el grado de sinterizado es relativamente eficiente aún a 1200 °C.



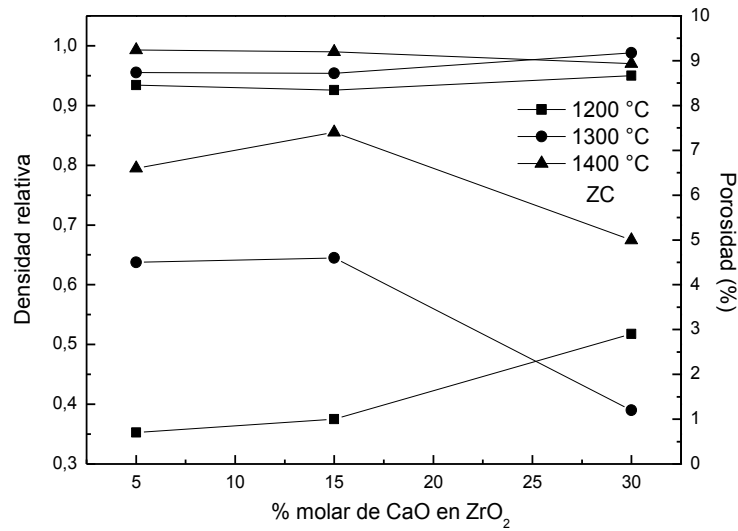
**Figura 6.29:** Efecto del contenido de CaO en la densidad aparente de los compositos ZC entre 1200-1400 °C.

En la figura 6.30 se muestra la densidad de los compositos ZCF. Para los distintos compositos la densidad disminuyó con el contenido de CaO observándose similar comportamiento con la temperatura al observado con la serie ZC. Por otra parte el aumento de la temperatura de sinterizado entre 1200 y 1400 °C tuvo como efecto un leve incremento de la densidad para los compositos ZCF. Asimismo los compositos basados en zirconia de grano grueso (ZC) presentaron densidades similares a los basados en zirconia de grano fino (ZCF) para la misma composición y temperatura de sinterizado. La densidad aparente resultó similar a la densidad teórica para cada composito. Este resultado pone de manifiesto el óptimo grado de densificación obtenido por SPS dado que esta técnica al precisar tiempos cortos de sinterizado conserva una estructura con un mínimo crecimiento de grano. Este efecto se ha verificado en el sinterizado de polvos de alúmina y polvos comerciales de  $ZrO_2$  nanométricos (Bernard-Granger y Guizard, 2007; Demuyne et al., 2012; Liu et al., 2013; Shen et al.; 2002; Wang et al., 2000; Zhou et al., 2007). En conclusión la densidad aparente se modificó únicamente en función de la cantidad de cemento presente en los cerámicos, observándose muy poca influencia del tamaño inicial de la  $ZrO_2$  empleada en las mezclas.

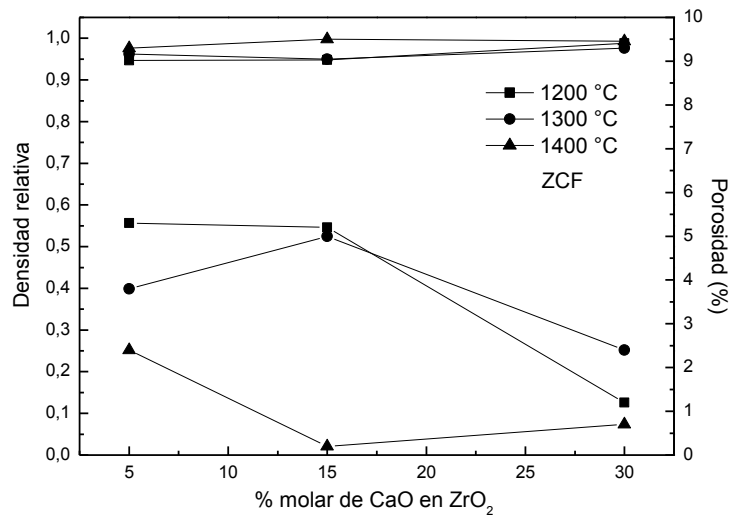


**Figura 6.30:** Efecto del contenido de CaO en la densidad aparente de los compositos ZCF entre 1200-1400 °C.

En las figura 6.31 y 6.32 se muestra el efecto de la composición sobre la densidad relativa y la porosidad de los compositos ZC y ZCF (respectivamente), sinterizados en el rango de tratamiento térmico en estudio. Los compositos ZC de bajo contenido en cemento (5 y 15% molar) sinterizados a 1200 y 1300 °C presentaron similar densidad relativa e inferior en comparación a la correspondiente a los cerámicos con 30% molar sinterizados en el mismo rango. Al aumentar la temperatura de sinterizado a 1400 °C se observó un comportamiento distinto: los compositos 5 y 15 % molar presentaron una densidad relativa similar en este caso superior a la del composito 30 % molar. La menor densidad relativa del composito 30% molar se puede asociar al microagrietamiento presente en dicho composito, tal como se determinó por MEB (figura 6.25). Los compositos ZCF con 5, 15 y 30 % molar de CaO en ZrO<sub>2</sub> presentaron un comportamiento análogo a los cerámicos ZC en cuanto a la variación de la densidad relativa a 1200 °C. A 1400 °C se determinó un aumento significativo de la densidad para los cerámicos 5 y 15% molar. A 1200°C los cerámicos ZCF presentaron densidades relativas superiores a las de los cerámicos ZC para las distintas composiciones, siendo evidente el efecto del tamaño de grano en el grado de sinterizado alcanzado. En tanto a 1300 y a 1400 °C las densidades resultaron similares para ambos tipos de compositos, excepto el caso de los cerámicos de composición 30% molar sinterizados a 1400°C, siendo el cerámico ZCF de mayor densidad relativa que el ZC. En cuanto al efecto del tratamiento térmico se observó un incremento de la densidad relativa con la temperatura para ambos tipos de cerámicos, excepto el caso de los compositos 30% molar. Para esta composición en los compositos ZC se observó una disminución de la densidad relativa entre 1300 y 1400°C, mientras que para los compositos ZCF de igual composición la densidad relativa permaneció constante en el rango de temperatura considerado.



**Figura 6.31:** Efecto del contenido de CaO en la densidad relativa y la porosidad de los compositos ZC sinterizados entre 1200-1400 °C.



**Figura 6.32:** Efecto del contenido de CaO en la densidad relativa y la porosidad de los compositos ZCF sinterizados entre 1200-1400 °C.

Finalmente resulta importante señalar que las altas densidades relativas superiores a 0,99 en ambas clases de compositos, indican que se alcanzó el estado final de sinterizado.

De acuerdo con la efectividad del sinterizado por SPS los cerámicos presentaron porosidades bajas en un rango aproximado entre 0,2-7%.

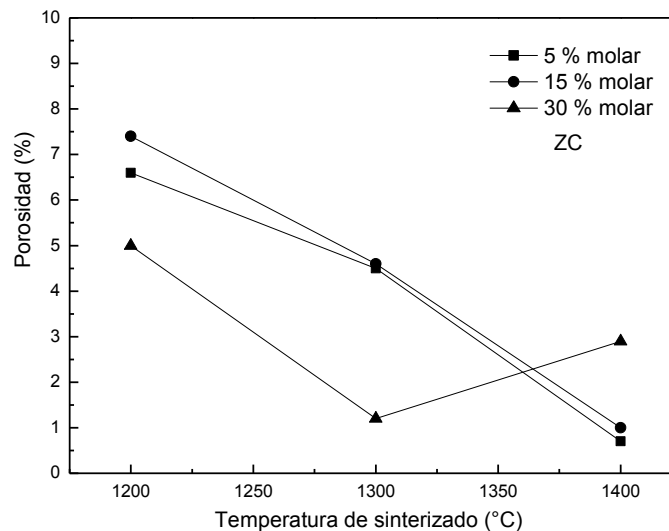
A las temperaturas de sinterizado 1200 y 1300 °C los compositos ZC con 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  presentaron porosidades comparables (considerando cada temperatura) y relativamente altas en un rango entre 4,5 y 7 %, mientras que con la evolución del tratamiento térmico hasta 1400 °C se determinó una reducción notable de la porosidad entre 0.7 y 1 %.

El efecto de la composición sobre la porosidad fue evidente al incrementar el contenido de cemento en los compositos. Así los cerámicos 30% molar mostraron una porosidad relativa inferior entre 1200 °C y 1300 °C y una porosidad superior a 1400 °C. En tanto para los compositos ZCF el efecto del contenido de cemento sobre la porosidad fue notorio a bajas temperaturas: el composito con mayor contenido de cemento (30 % molar) presentó una porosidad baja a 1200 °C del 1.15% considerablemente inferior en comparación a la de los compositos de menor contenido de cemento (5% aproximadamente). A 1400 °C el composito 5% molar presentó una porosidad de 2.4 % superior a las porosidades de los cementos 15 y 30 % molar de 0.2 y 0.7 % respectivamente.

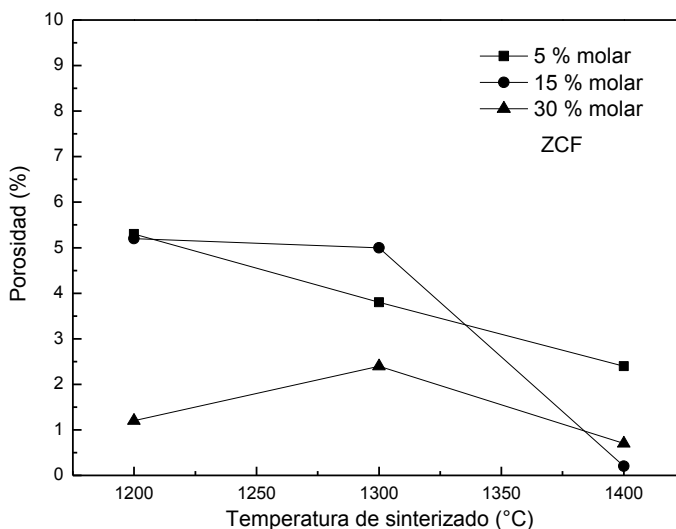
En general los cerámicos basados en zirconia de grano fino (ZCF) presentaron porosidades inferiores a los cerámicos ZC, lo que se explica por el efecto favorable del menor tamaño de grano en el grado de densificación.

### 6.6.2 Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la porosidad

En las figuras 6.33 y 6.34 se representa el efecto de la temperatura de sinterizado sobre la porosidad de los compositos ZC y ZCF sinterizados entre 1200 y 1400 °C.



**Figura 6.33:** efecto de la temperatura de sinterizado sobre la porosidad para los compositos ZC.



**Figura 6.34:** efecto de la temperatura de sinterizado sobre la porosidad para los compositos ZCF.

Para los cerámicos ZC de bajo contenido en cemento (5 y 15% molar) se observó una clara disminución de la porosidad con el aumento de la temperatura de sinterizado entre 1200 y 1400 °C.

La reducción de la porosidad se acentuó más para el cerámico 15 % molar entre 1300 y 1400 °C.

En tanto los compositos ZC 30 % molar presentaron un comportamiento discontinuo en función de la temperatura de sinterizado: entre 1200 y 1300 °C la porosidad disminuyó notablemente, mientras que entre 1300 y 1400 °C se incrementó levemente.

Los compositos ZCF de bajo contenido en cemento presentaron un comportamiento análogo a los cerámicos ZC en cuanto al efecto del tratamiento térmico sobre la porosidad. En tanto para los compositos ZCF 30% molar se observó un incremento de la porosidad entre 1200 y 1300 °C y una disminución de igual magnitud entre 1300 y 1400 °C, de modo que la porosidad a 1200 °C resultó similar a la correspondiente a 1400 °C para esta composición.

## 6.7 Dureza

En este caso se midió la dureza de cada cerámico aplicando una carga de 0.5 Kgf y luego de 1 Kgf durante 15 segundos, estimando la dureza como un promedio de 15 medidas realizadas (el desvío estándar en general fue de  $\pm 0,7$ ).

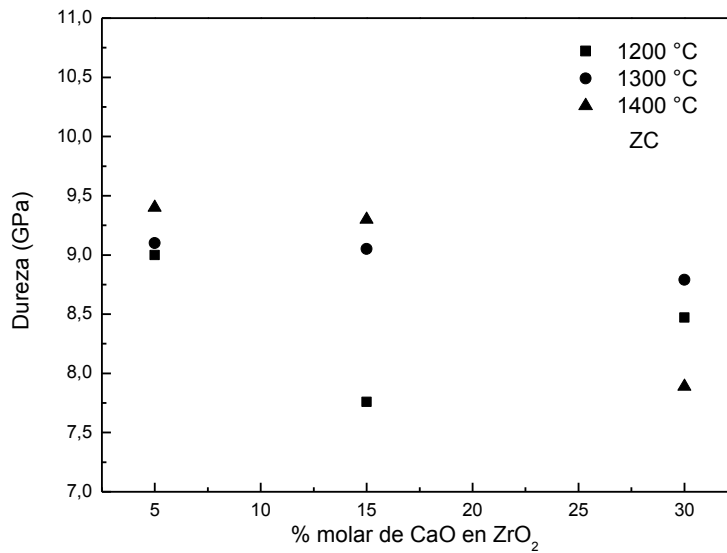
Los cerámicos densos basados en zirconia estabilizada en general se caracterizan por presentar elevada dureza (Chevalier, 2006;; Piconi y Maccauro, 1999; Richerson, 1992).

La dureza aproximada de cada una de las fases policristalinas presentes en la composición de los cerámicos, considerando porosidad nula es de 10 GPa para la

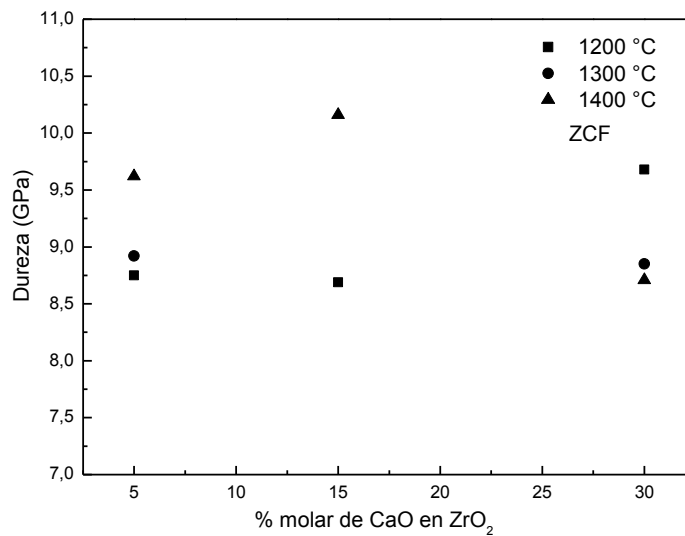


m- $ZrO_2$ , de 12 GPa para la c- $ZrO_2$  y de 11 GPa para el  $CA_2$  (Asmi y Low, 1998; Gritzner y Steger, 1993; Nath et al., 2008).

En las figuras 6.35 y 6.36 se representa el efecto de la composición sobre la dureza de los compositos ZC y ZCF (respectivamente) en el rango de tratamiento térmico analizado.



**Figura 6.35** Dureza Vickers de los compositos ZC en función de la composición.



**Figura 6.36** Dureza Vickers de los compositos ZCF en función de la composición.

Si bien no se determinó una diferencia sustancial al comparar la dureza de los distintos compositos sí se observaron algunas tendencias al relacionar dicha propiedad con la microestructura y con la porosidad.

Para los cerámicos ZC de diferente composición sinterizados entre 1200 y 1400 °C la dureza varió en un rango entre 7.8 y 9.4 GPa.

Los cerámicos ZC presentaron en general una dureza similar de aproximadamente 9 GPa. Solamente se determinó una dureza inferior para el composito 15 % molar a 1200 °C y el composito 30 % molar a 1400 °C, de alrededor de 8 GPa.

En el primer caso la disminución de la dureza puede asociarse a la elevada porosidad relativa de dicho cerámico (del orden del 7%).

Al considerar el cerámico ZC 30% molar sinterizado a 1400 °C compuesto por las fases  $CA_2$  y  $c-ZrO_2$ , la disminución de la dureza puede atribuirse al efecto del tratamiento térmico en la microestructura. Como se mencionó al analizar la microestructura, el aumento en el contenido de  $CA_2$  determinó un cambio configuracional (estableciendo una comparación con la microestructura de los cerámicos de bajo cemento) en el que las fases  $c-ZrO_2$  y  $CA_2$  coexisten en igual proporción observándose un entrecruzamiento entre granos de ambas fases sin distinguirse fase continua alguna. En este caso la disminución de la dureza puede atribuirse a la formación de microgrietas (como se determinó por MEB) a la mencionada temperatura por efecto de la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de las fases  $CA_2$  y  $c-ZrO_2$  ( $4.1 \cdot 10^{-6}$  y  $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  respectivamente) (Skinner y Johnston, 1953; Suzuki y Ohji, 2004).

Los cerámicos ZCF presentaron en general una dureza entre aproximadamente 10 y 9 GPa. La menor dureza relativa próxima a los 9 GPa se determinó para los cerámicos de bajo cemento (5 y 15 % molar) entre 1200 y 1300 °C y para el cerámico 30 % molar a 1300 y a 1400 °C.

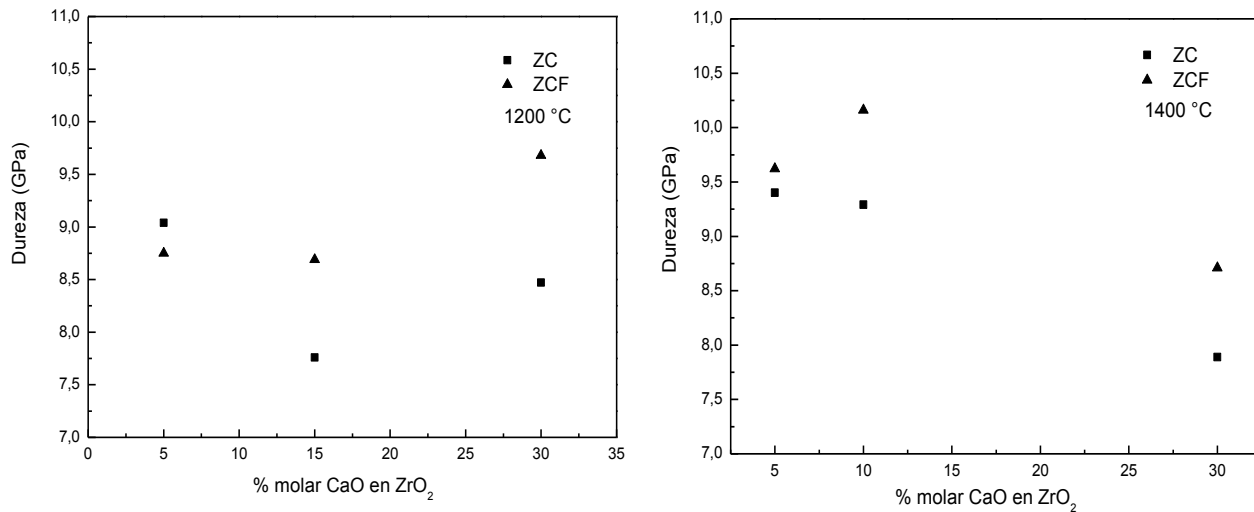
En el caso de los compositos de bajo cemento la disminución de la dureza puede explicarse debido a presentar porosidades superiores al 4% relativamente altas en comparación con los demás cerámicos cuya porosidad fue inferior al 2%.

Al considerar los cerámicos 30% molar sinterizados a 1300 y 1400°C, la disminución de la dureza al no correlacionarse con el cambio de porosidad, puede atribuirse como se mencionó al efecto del tratamiento térmico en la configuración microestructural (formación de microgrietas por diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de las fases  $CA_2$  y  $c-ZrO_2$ ).

En la figura 6.37 se compara la dureza de los compositos ZC y ZCF sinterizados a 1200 °C y a 1400 °C.

Se observó en general una dureza superior para los cerámicos ZCF en comparación a los cerámicos ZC a 1200 °C y a 1400 °C, para los compositos 15 y 30 %, que se explica debido a la menor porosidad de los cerámicos ZCF en comparación a los respectivos cerámicos ZC.

Por otra parte, cabe señalar, que los valores de dureza reportados se correspondieron con los determinados para cerámicos de Ca-PSZ (8 % molar CaO) y Ca-FSZ (16% molar CaO) sinterizados por microondas 1585 °C durante 1 hora, cuya dureza Vickers estuvo entre 8 y 10 GPa, siendo la densidad relativa de 0,9 (Nath et al., 2008).

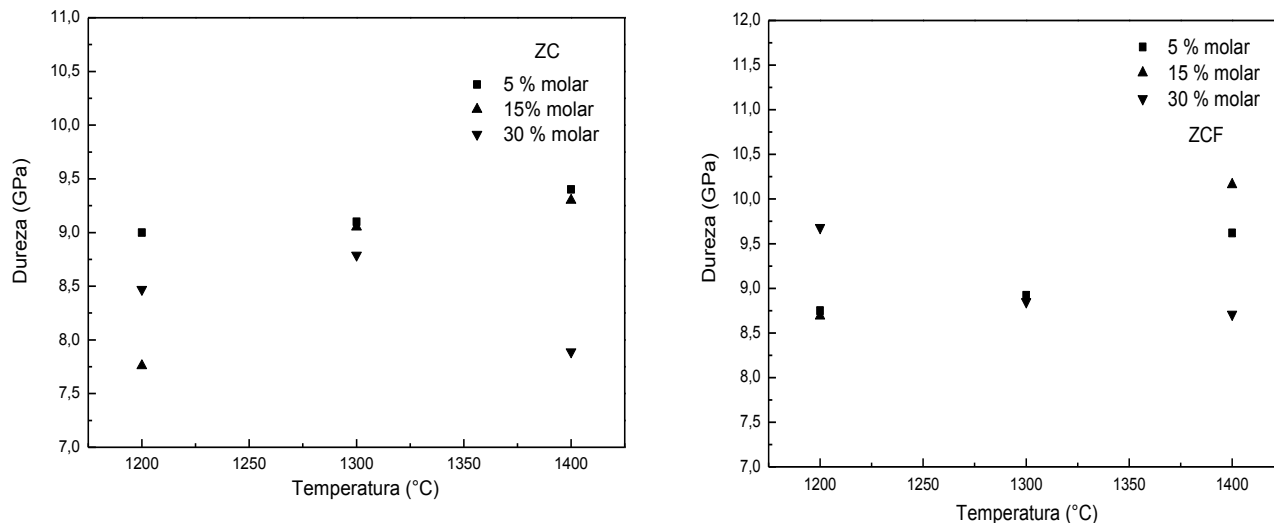


**Figura 6.37:** comparación de la dureza de los cerámicos ZCF y ZCF en función de la composición a a) 1200 °C y b) 1400 °C

### 6.7.1 Efecto de la temperatura de sinterizado en la dureza

Para los cerámicos ZC el efecto del tratamiento térmico sobre la dureza fue notable para las composiciones 15 % molar entre 1200 y 1300 °C y 30 % molar entre 1300 y 1400 °C (figura 6.38). En el primer caso el aumento de dureza se condice con la disminución de la porosidad determinada en dicho rango de temperatura. Sin embargo en el segundo caso la disminución de la dureza observada es independiente de la porosidad dado que esta prácticamente no varía con la temperatura, por lo cual puede atribuirse a un cambio en la microestructura por efecto del tratamiento térmico, como se explicó anteriormente. En el caso de los cerámicos 5 % molar la evolución del tratamiento térmico entre 1200 y 1400 °C no produjo cambio apreciable en la dureza, pese a la variación determinada de la porosidad (0,8-5,5 %) con la temperatura. Esto puede deberse a que el grado parcial de estabilización de la zirconia (10-40% fase c- $ZrO_2$ ) en función del tratamiento térmico para esta composición de bajo contenido de CaO no significa un cambio microestructural de tal magnitud que determine variación de la dureza para este tipo de cerámico.

En cambio para los cerámicos ZCF de bajo contenido en cemento (5 y 15% molar), el aumento de la temperatura de sinterizado entre 1200 y 1400 °C implicó un incremento de la dureza que fue más significativo entre 1300 y 1400 °C (figura 6.38). Este comportamiento se condice con la disminución de la porosidad determinada en dicho rango. Contrariamente para los cerámicos 30% molar el tratamiento térmico significó una disminución de la dureza, más notable entre 1200 y 1300 °C, que igualmente se puede atribuir al cambio de porosidad.



**Figura 6.38:** efecto del tratamiento térmico en la dureza de los compositos de la serie ZC y ZCF.

### 6.8 Efecto del tiempo de sinterizado en las propiedades de los compositos de bajo contenido en cemento sinterizados a 1400°C.

Se evaluó el efecto del incremento del tiempo de sinterizado por SPS en las propiedades previamente analizadas centrando el análisis en los compositos con bajo contenido de cemento en los cuales el efecto de la baja concentración de CaO limita el avance de la reacción de estabilización de la zirconia (formación de fase cúbica).

A dicho fin se efectuó el sinterizado variando la duración entre 10 y 30 minutos a 1400 °C (para ambos tipos de compositos ZC y ZCF).

En las tablas 6.4 a 6.7 se muestran los resultados correspondientes a los compositos con 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  de la serie ZCF

**Tabla 6.4** Efecto del tiempo de sinterizado en propiedades de los compositos de la serie ZCF con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$ .

Composito ZCF	Tiempo de sinterizado (minutos)	Densidad aparente ( $g/cm^3$ )	Densidad relativa	Porosidad (%)	Porcentaje de c- $ZrO_2$	Dureza (GPa)
5% molar 1400 °C	10	5.39	0.97	2.27	31.4	9.6
	30	5.41	0.98	2	41.6	8.7

**Tabla 6.5** Efecto del tiempo de sinterizado en propiedades de los compositos de la serie ZCF con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ .

Composito ZCF	Tiempo de sinterizado (minutos)	Densidad aparente ( $g/cm^3$ )	Densidad relativa	Porosidad (%)	Porcentaje de c- $ZrO_2$	Dureza (GPa)
15% molar 1400 °C	10	5.19	1	0.2	48.7	10
	30	5.16	0.99	1.4	74.7	8.65

**Tabla 6.6** Efecto del tiempo de sinterizado en propiedades de los compositos de la serie ZC con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$ .

Composito ZC	Tiempo de sinterizado (minutos)	Densidad aparente ( $g/cm^3$ )	Densidad relativa	Porosidad (%)	Porcentaje de c- $ZrO_2$	Dureza (GPa)
5% molar 1400 °C	10	5.1	0.98	3.62	30	8
	30	5.48	0.99	0.77	40.4	8

**Tabla 6.7** Efecto del tiempo de sinterizado en propiedades de los compositos de la serie ZC con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ .

Composito ZC	Tiempo de sinterizado (minutos)	Densidad aparente ( $g/cm^3$ )	Densidad relativa	Porosidad (%)	Porcentaje de c- $ZrO_2$	Dureza (GPa)
15% molar 1400 °C	10	4	0.97	2.9	37	9.2
	30	5.34	0.96	3.62	70	9.3

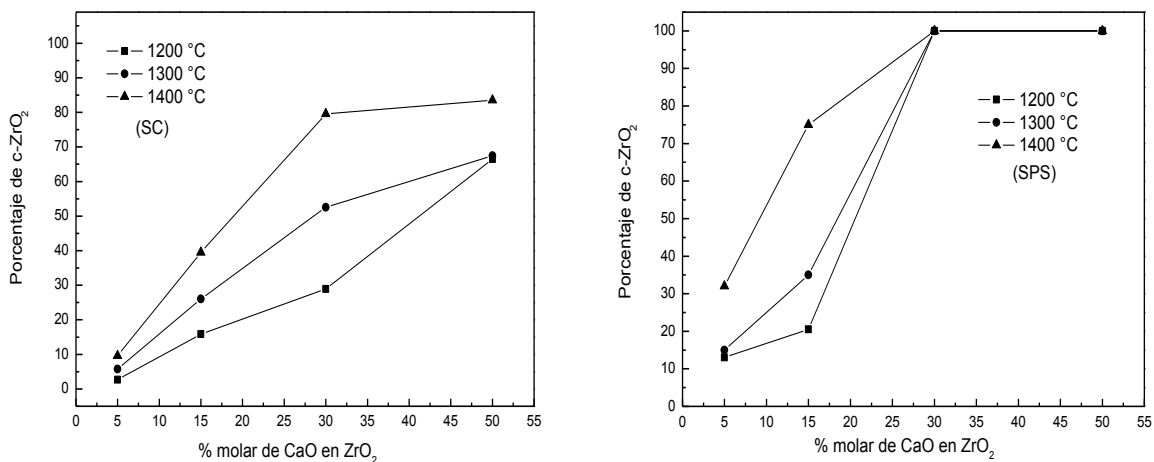
Tanto en los compositos ZC como en los ZCF el efecto del incremento del tiempo de sinterizado por SPS repercutió solamente en el grado de conversión de m- $ZrO_2$  a c- $ZrO_2$  en los compositos con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ , favoreciendo la conversión. En cambio en los compositos con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  el aumento de formación de c- $ZrO_2$  en base al mismo efecto resultó prácticamente despreciable debido justamente al factor limitante que implica la baja concentración de CaO.

## 6.9 Comparación del efecto de las distintas técnicas de sinterizado: convencional (SC) y spark plasma (SPS) en las propiedades de los compositos.

### 6.9.1 Porcentaje de estabilización de la fase zirconia en función de la composición y de la temperatura de sinterizado.

En la figura 6.39 se muestra el porcentaje de fase  $c\text{-ZrO}_2$  relativo a la fase zirconia, estimado por el método de Garvie y Nicholson en función del contenido de CaO de cada composito a 1200, 1300 y 1400 °C. Lógicamente la conversión de  $m\text{-ZrO}_2$  a fase  $c\text{-ZrO}_2$  resultó en general mayor para los compositos con mayor contenido de CaO. En cuanto al efecto de la técnica de sinterizado, los compositos obtenidos por SPS presentaron mayor contenido de fase cúbica, debido a la mayor eficiencia de esta técnica en la activación de los procesos difusionales involucrados en la reacción correspondiente.

Sin embargo en los compositos con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  el porcentaje de  $c\text{-ZrO}_2$  resultó bajo (inferior al 10% para las muestras sinterizadas por la vía convencional) independientemente del tratamiento térmico y de la técnica de sinterizado utilizada, lo que pone de manifiesto el efecto limitante de la baja concentración de CaO en el avance de la reacción. En tanto en los compositos con 15% la efectividad del sinterizado por SPS se evidenció a 1400 °C, obteniéndose un 75% de fase  $c\text{-ZrO}_2$  frente a un 40% obtenido por SC. Por otra parte la elevada concentración de CaO presente en los compositos con 30 y 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  determinó la estabilización total de la fase zirconia en los compositos sinterizados por SPS inclusive a 1200 °C. Estos mismos compositos obtenidos por SC recién a 1400 °C presentaron un porcentaje alto de  $c\text{-ZrO}_2$  del orden de 80%.



**Figura 6.39** Efecto de la composición y de la temperatura de sinterizado en el porcentaje de fase  $c\text{-ZrO}_2$  de los compositos ZCF según la técnica de sinterizado.

A la vez el efecto de la evolución del tratamiento térmico en la estabilización de la zirconia varió en función de la técnica de sinterizado aplicada.

Al considerar los compositos con 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  obtenidos por SPS, se observó un apreciable incremento en el grado de formación de fase cúbica entre 1300 a 1400 °C, siendo el cambio de mayor magnitud en los compositos 15% molar en los que el porcentaje de fase cúbica relativo a la fase zirconia aumentó desde 35 a 75%.

En cambio al considerar los mismos compositos obtenidos por SC, se encontró una escasa influencia del efecto térmico en el grado de estabilización de la fase zirconia en los compositos con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$ , mientras que en el caso de los compositos con 15% molar se pudo apreciar un efecto mayor, aunque de menor magnitud en relación al efecto determinado al efectuar el sinterizado por SPS (el grado de conversión de fase m- $ZrO_2$  a fase c- $ZrO_2$  entre 1300 y 1400 °C resultó notablemente superior para los compositos con 15% molar obtenidos por SPS).

En tanto al incrementarse el contenido de CaO en 30 y 50% molar relativo a la fase zirconia el grado de estabilización de la fase zirconia en los compositos sinterizados por SPS resultó total independientemente de la temperatura de sinterizado, indicando un fuerte efecto composicional en conjunto con la efectividad de dicha técnica.

### 6.9.2 Microestructura

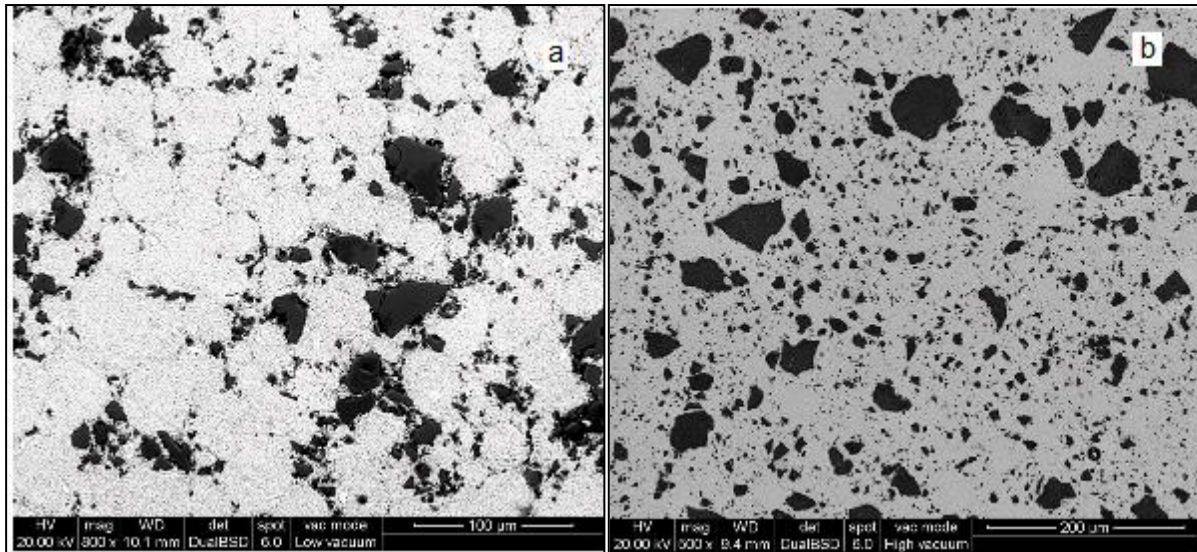
Al comparar la microestructura de los compositos ZCF de bajo cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) sinterizados por vía convencional (SC) y por SPS a 1200 y 1300 °C (figuras 6.40 y 6.41) se observó una configuración microestructural similar (matriz de granos de  $ZrO_2$  conteniendo aglomerados de distintos tamaños de granos gruesos de  $Ca_2$ ) aunque se encontró una marcada diferencia en el grado de sinterizado, lo que pone de manifiesto la distinta efectividad de las técnicas de sinterizado en relación a dicho proceso.

De hecho se puede ver claramente que la matriz de m- $ZrO_2$  en los compositos sinterizados vía convencional resulta porosa debido a la débil interconexión entre partículas por efecto del incipiente grado de sinterizado alcanzado por esta técnica a 1200 °C.

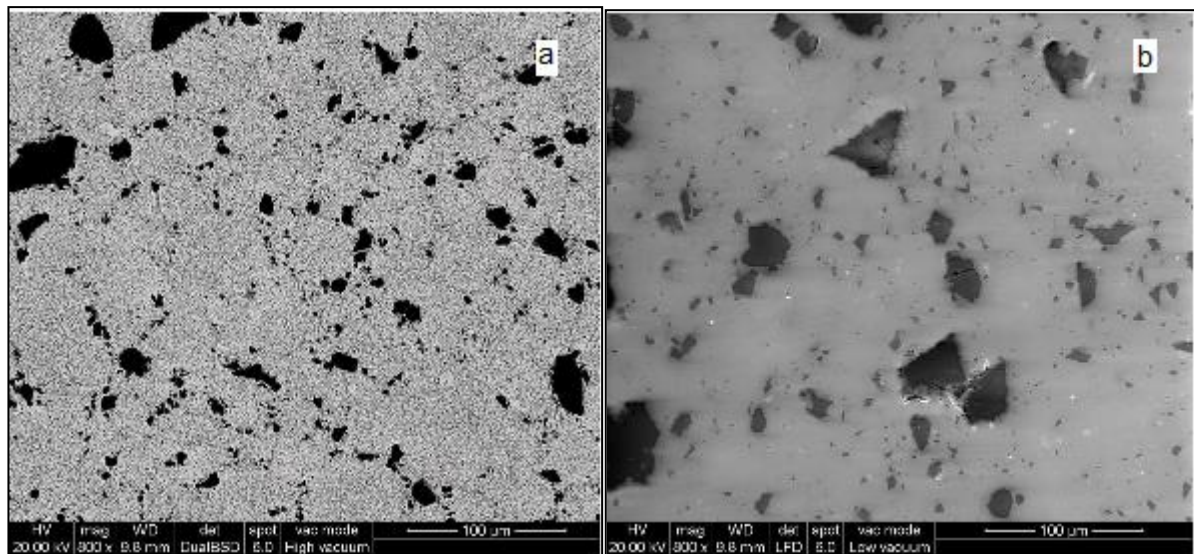
En cambio en los compositos de bajo cemento sinterizados por SPS a la misma temperatura la matriz de m- $ZrO_2$  se presenta compacta (densa), es decir, la unión entre partículas resulta de gran intensidad como consecuencia de la mayor efectividad de dicha técnica en cuanto al proceso de densificación.

El sinterizado a 1400 °C (figura 6.42) resultó efectivo independientemente de la técnica aplicada, aunque puede observarse un mayor grado de densificación en los compositos obtenidos por SPS.

Por otra parte en los compositos sinterizados vía convencional se observó la presencia de microgrietas aisladas y de corta extensión a través de la matriz de m- $ZrO_2$ , fenómeno que no se presentó en los compositos obtenidos por SPS.

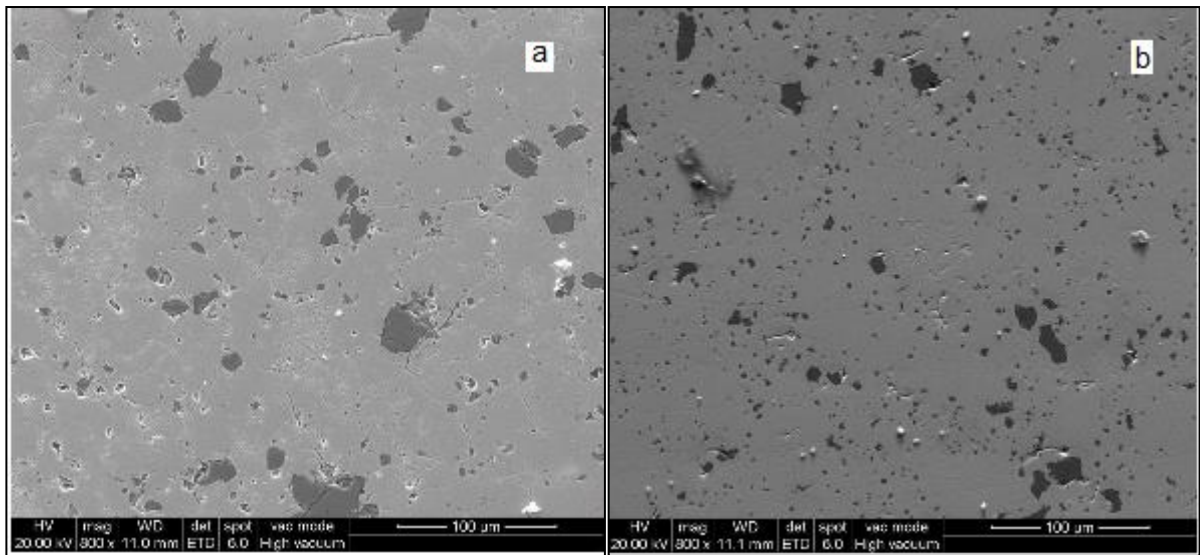


**Figura 6.40** MEB de los compositos 15% molar ZCF sinterizados por (a) SC y (b) por SPS a 1200 °C.



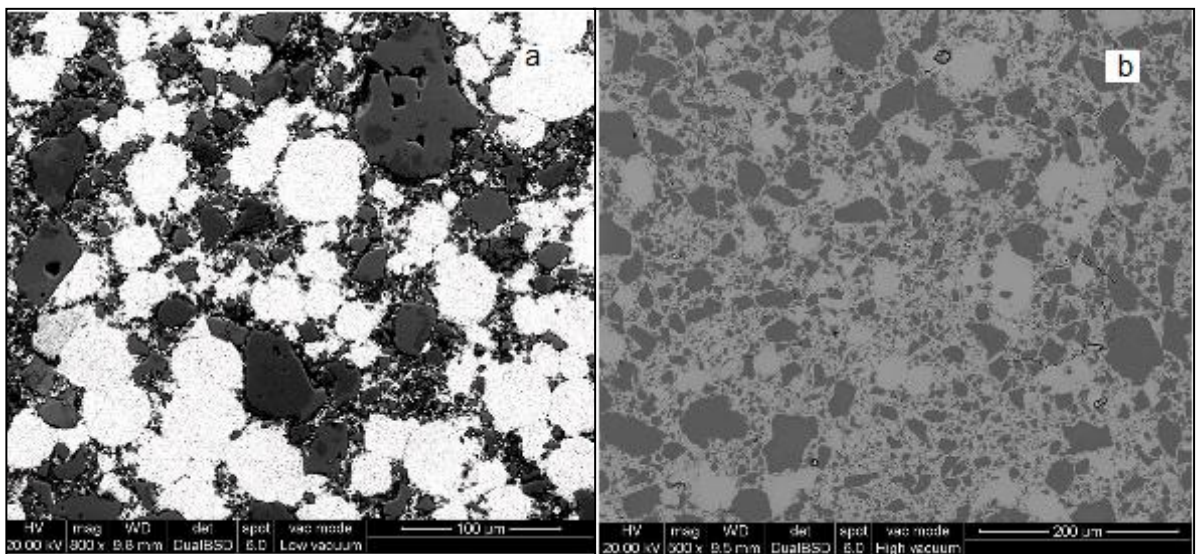
**Figura 6.41** MEB de los compositos 5% molar ZCF sinterizados por (a) SC y (b) por SPS a 1300 °C.



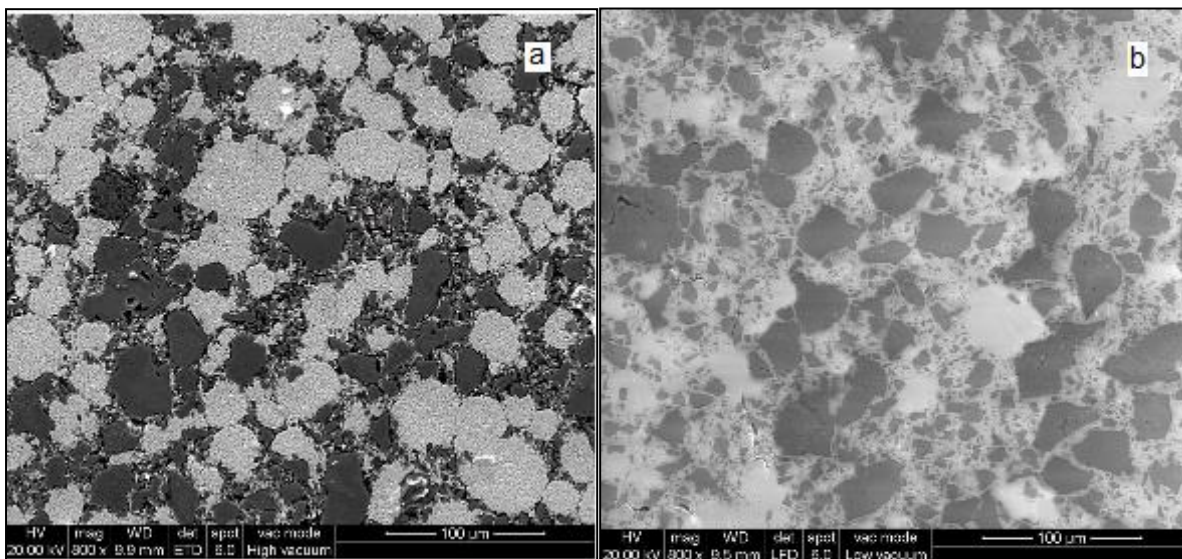


**Figura 6.42** MEB de los compositos 5% molar ZCF sinterizados por (a) SC y (b) por SPS a 1400 °C.

En los compositos 30 % molar sinterizados entre 1200 y 1300 °C, el mayor contenido de  $CA_2$  determinó un notable cambio de la configuración microestructural en función de la técnica de sinterizado, como puede verse en las figuras 6.43 y 6.44.



**Figura 6.43** MEB de los compositos 30% molar ZCF sinterizados por (a) SC y (b) por SPS a 1200 °C



**Figura 6.44** MEB de los compositos 30% molar ZCF sinterizados por (a) SC y (b) por SPS a 1300 °C.

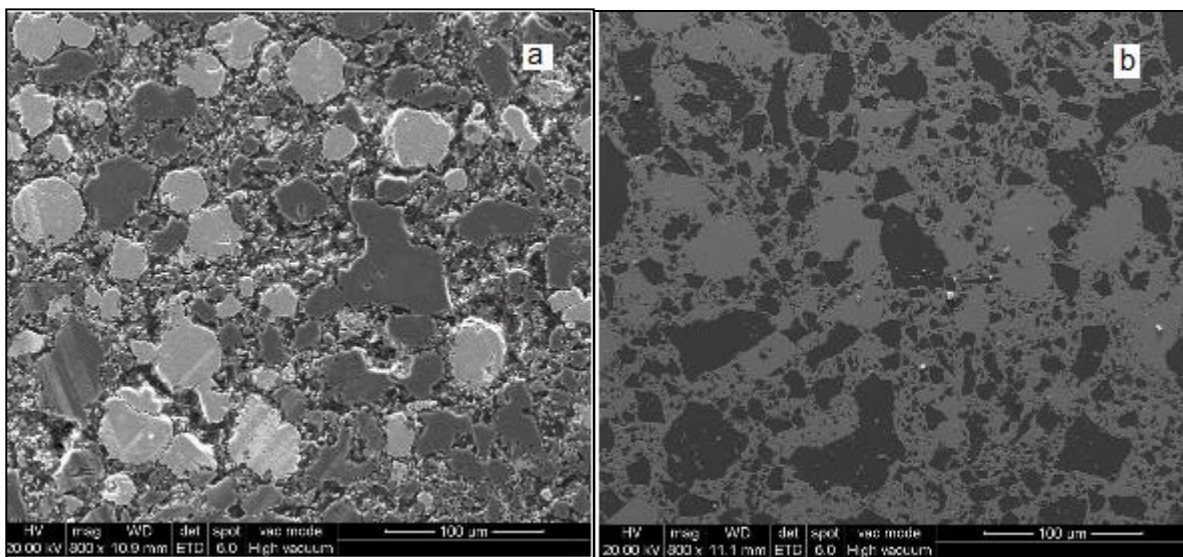
Los compositos sinterizados por SPS presentaron una matriz densa de c- $ZrO_2$  conteniendo gran cantidad de aglomerados compactos de granos gruesos de  $CA_2$ , mientras que los compositos sinterizados por SC presentaron un bajo grado de densificación tal como se refleja en su microestructura porosa consistente en un entrecruzamiento entre granos finos de zirconia (presente como monoclinica y cúbica) y aglomerados de granos gruesos de  $CA_2$  de baja densidad.

Los granos de  $ZrO_2$  presentaron una interconexión débil producto del grado incipiente de sinterizado.

En tanto, como puede observarse en la figura 6.45, la efectividad del tratamiento térmico a 1400 °C derivó en una notable reducción de la porosidad para los compositos con 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados por SC cuya configuración microestructural resultó similar a la determinada a 1200 y 1300 °C aunque el grado de interconexión entre granos de  $ZrO_2$  (en alto porcentaje estabilizada como c- $ZrO_2$ ) lógicamente resultó intenso de acuerdo al avance del sinterizado. El composito con 30% molar sinterizado a 1400 °C por SPS conservó la microestructura observada a 1200 y 1300 °C resultando de menor porosidad con respecto a su análogo obtenido por SC.

En general el mayor grado de densificación en los compositos de gran contenido de cemento sinterizados por SPS se reflejó también en la mayor densidad de la fase  $CA_2$ .

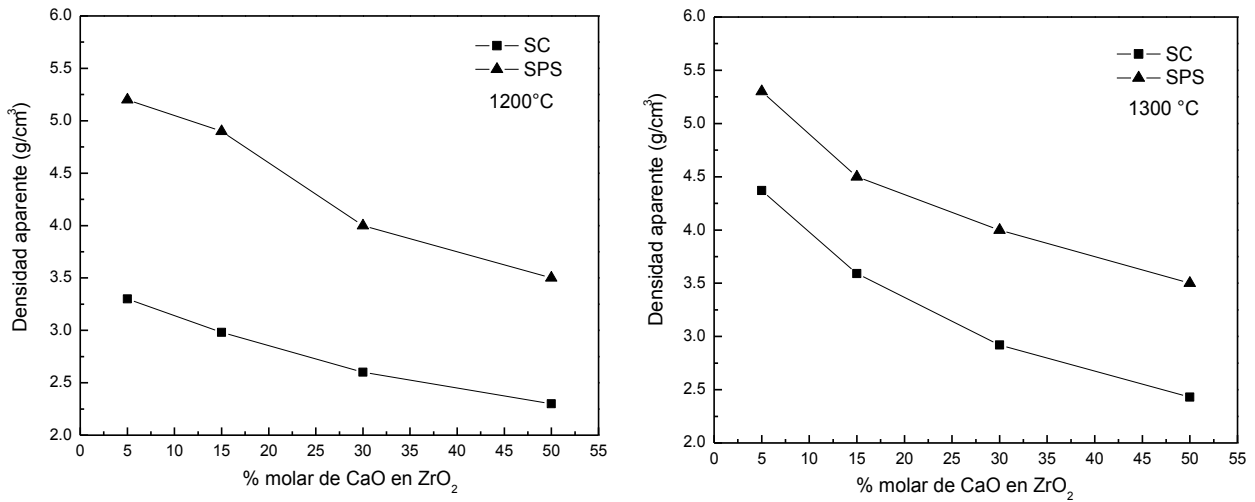
Este efecto puede asociarse al efecto de la alta presión aplicada durante el sinterizado en la desintegración de aglomerados de la fase mencionada, efecto señalado por numerosos autores (German, 1994; Munir et al., 2006; Munir y Quach, 2011; Quach et al., 2010).



**Figura 6.45** MEB de los compositos 30% molar ZCF sinterizados por (a) SC y (b) por SPS a 1400 °C.

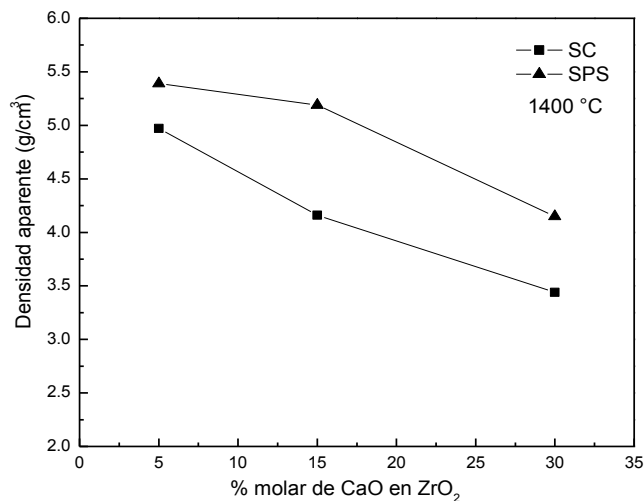
### 6.9.3 Densidad aparente y relativa.

En las figuras 6.46 y 6.47 se compara la densidad aparente medida por intrusión en mercurio de los compositos sinterizados entre 1200 y 1400 °C según la técnica de sinterizado empleada (SC-SPS). En los compositos sinterizados por SPS el grado de densificación resultó superior en relación a los compositos obtenidos por SC, lo cual resulta lógico de acuerdo a la mayor efectividad de la técnica en el sinterizado. Así la densidad para los compositos sinterizados por SPS entre 1200 y 1400 °C varió entre 3,5 y 5,4  $g/cm^3$ , mientras que en los compositos obtenidos por SC se encontró en un rango entre 2,3 y 4,4  $g/cm^3$ . Por otra parte, en general, independientemente de la técnica de sinterizado utilizada, se observó un marcado efecto de la composición en el grado de densificación de los compositos. En este aspecto el incremento en el contenido de CaO derivó en una disminución de la densidad aparente que se explica por el efecto del consecuente incremento de la cantidad de  $CA_2$  (fase originaria del cemento que por descomposición térmica origina CaO) cuya densidad teórica es inferior a la correspondiente a las demás fases presentes  $m-ZrO_2$  y  $c-ZrO_2$ . A 1200 °C la diferencia de densidad entre los compositos sinterizados por SC y SPS resultó de mayor magnitud en comparación a la diferencia determinada a 1300 y 1400 °C. Esto se explica debido a que a dicha temperatura los compositos sinterizados por SC presentan un bajo grado de densificación (entre 2,3 y 3,3  $g/cm^3$ ) hecho que representa un grado de sinterizado incipiente. En tanto a la misma temperatura los compositos sinterizados por SPS presentaron un grado de densificación notablemente superior variable en un rango entre 3,5 y 5,3  $g/cm^3$  que se mantuvo incluso al evolucionar el tratamiento térmico indicando un óptimo grado de sinterizado.



**Figura 6.46** Efecto de la composición en la densidad aparente de los compositos ZCF sinterizados a 1200 °C y 1300 °C según la técnica de sinterizado.

En tanto a 1400 °C los compositos con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizados por SPS y SC presentaron densidades comparables debido al efecto combinado de la composición y de la efectividad del tratamiento térmico. En estos compositos la fase mayoritaria la constituye la m- $ZrO_2$  cuya densidad teórica resulta similar a la densidad determinada lo que indica un grado de sinterizado optimo.



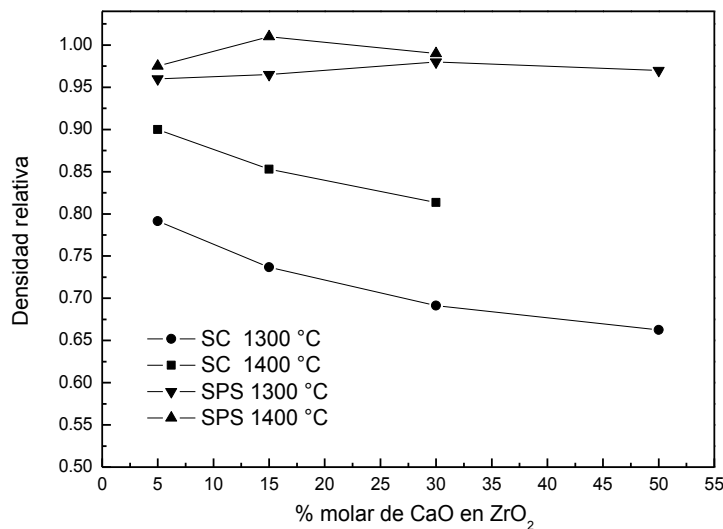
**Figura 6.47** Efecto de la composición en la densidad aparente de los compositos ZCF sinterizados a 1400 °C según la técnica de sinterizado.

No obstante en los compositos de mayor contenido de CaO sigue prevaleciendo la ventaja del sinterizado por SPS en cuanto al grado de densificación.

La densidad relativa se calculó para cada composito como la relación entre la densidad aparente y la densidad real.

En la figura 6.48 se muestra la densidad relativa de los compositos sinterizados por SPS y por SC a 1300 y 1400 °C.

Los compositos sinterizados por SPS presentaron similar densidad relativa superior a 0,95 lo que indica un estado final de sinterizado, tal como se evidenció en el análisis previo de la densidad relativa. Para estos compositos no se observó efecto apreciable de la composición y del tratamiento térmico en la densidad relativa. En cambio en los compositos sinterizados por SC que lógicamente presentaron una densidad relativa inferior a los obtenidos por SPS, fue notable el efecto térmico sobre la densidad relativa y a la vez el efecto de la composición. En tal sentido a 1300 °C la densidad relativa disminuyó desde 0,8 hasta 0,66 al incrementarse el contenido de CaO desde 5 a 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ , mientras que a 1400 °C la densidad relativa resultó superior a 0,8 alcanzando un valor de 0,9 para el composito con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$ , lo que indica que para esta composición en particular ( la de mínimo contenido de cemento) se logra un óptimo sinterizado a la mencionada temperatura independientemente de la técnica de sinterizado empleada.



**Figura 6.48** Densidad relativa de los compositos sinterizados por SC y SPS en función del tratamiento térmico y de la temperatura de sinterizado.

#### 6.9.4 Porosidad

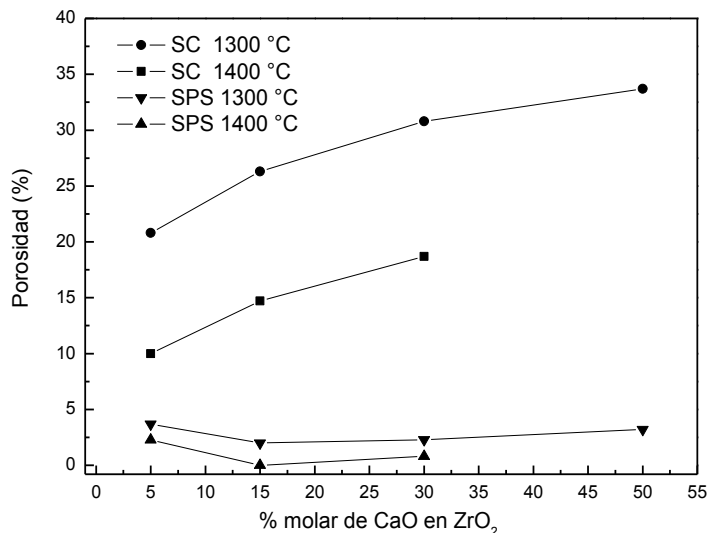
De acuerdo a la manifiesta ventaja representada por el sinterizado por SPS en el grado de densificación de los compositos frente a la técnica de sinterizado

convencional, se observó una gran diferencia en la porosidad al comparar los compositos ZCF sinterizados por ambas técnicas.

En la figura 6.49 se muestra la porosidad de los compositos sinterizados por SC y por SPS entre 1300 y 1400 °C.

Los compositos obtenidos por SPS presentaron porosidades muy bajas inferiores al 4% sin evidenciarse efecto apreciable del tratamiento térmico y de la composición.

En cambio al considerar los compositos sinterizados por SC se observó un marcado efecto del tratamiento térmico y de la composición sobre la porosidad, como era lógico de esperar dado que el mismo comportamiento se determinó al analizar el grado de densificación de los mencionados compositos. Lógicamente el incremento de la temperatura de sinterizado produjo una reducción de la porosidad mismo efecto que resultó de la disminución en el contenido de CaO. Así a 1300 °C la porosidad varió entre 19 y 34%, mientras que a 1400 °C se observó una reducción, variando entre 11 y 21% en función del mencionado efecto composicional.

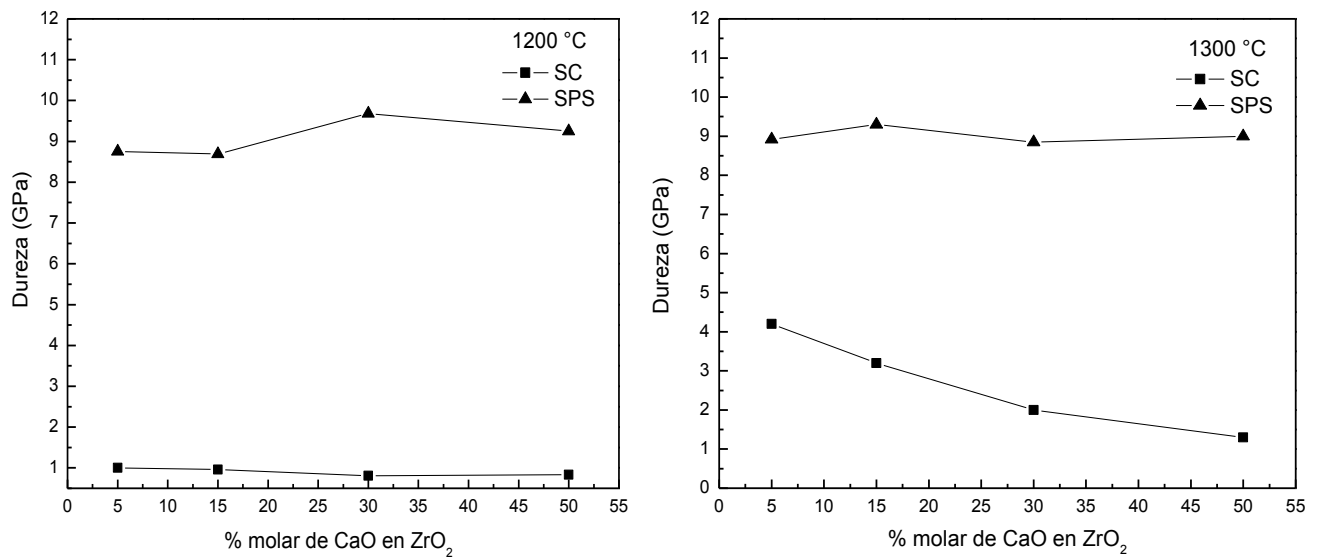


**Figura 6.49** Comparación de la porosidad de los compositos según el tipo de sinterizado (SC-SPS) en función de la composición y del tratamiento térmico entre 1300-1400 °C.

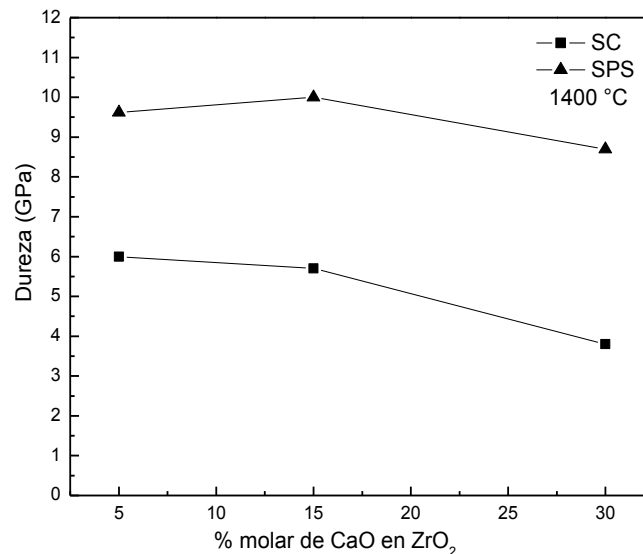
### 6.9.5 Dureza

En las figuras 6.50 y 6.51 se compara la dureza de los compositos ZCF sinterizados a 1200, 1300 y 1400 °C sinterizados por SC y por SPS.

Dado que esta propiedad depende tanto de la composición como del grado de densificación presentó una fuerte variación según la técnica de sinterizado empleada.



**Figura 6.50** Comparación de la dureza de los compositos ZCF sinterizados por SC-SPS entre 1200 y 1300 °C.



**Figura 6.51** Comparación de la dureza de los compositos sinterizados por SC-SPS a 1400 °C

Así a 1200 °C la dureza de los compositos sinterizados por SC resultó baja del orden de 1GPa debido al incipiente grado de sinterizado determinado a esta temperatura. En tanto a la misma temperatura los compositos sinterizados por SPS presentaron una elevada dureza próxima a los 9 GPa, lo que pone de manifiesto la efectividad de dicha técnica en el sinterizado de estos compositos

aún a 1200 °C temperatura que resulta poco eficiente en cuanto al grado de densificación obtenido empleando la técnica de sinterizado convencional, tal como se demostró en el análisis previo. Evidentemente la alta velocidad de calentamiento durante el sinterizado por SPS inhibe el mecanismo de difusión superficial y promueve probablemente la difusión volumétrica y por borde de grano, acelerando el proceso de densificación aún a temperaturas bajas y reteniendo a la vez el crecimiento de grano, lo que deriva en una mejora de las propiedades mecánicas (Groza y Zavaliangos, 2000; Munir et al., 2006; Olevsky, 2009, 2013; Orru et al., 2009). A la vez numerosos autores destacan la importancia implícita y sustancial de la descarga eléctrica de energía en la aceleración de los mencionados procesos de densificación (Anseli-Tamburini et al., 2005; Chen et al., 2005; Mishra y Mukherjee, 2000; Munir y Schmalzried, 1993; Tiwari et al., 2009; Vanmeensel et al., 2005)

A 1300 °C los compositos sinterizados por SC presentaron en general una dureza superior a la determinada a 1200 °C, teniendo influencia la composición: el composito con menor contenido de cemento (5% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) presentó una dureza de 4 GPa, mientras que en el otro extremo el composito con mayor contenido de cemento (50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) presentó una dureza inferior de 1 GPa. Este efecto puede atribuirse a la diferencia de porosidad en base a la composición determinada anteriormente: el composito con 5% molar de CaO en  $ZrO_2$  presentó a 1300 °C una porosidad del orden del 19% mientras que a la misma temperatura el composito 50% molar presentó una porosidad superior de 34% lo que explica su inferior dureza.

En tanto los compositos sinterizados por SPS a 1300 °C presentaron similar dureza a la determinada a 1200 °C (del orden de 9 GPa). A 1400 °C en continuidad con el comportamiento observado se determinó un aumento de dureza para los compositos sinterizados por SC, presentando los compositos con 5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  similar dureza de 6 GPa, mientras que el efecto de la composición determinó una dureza inferior de 4 GPa para el composito con 30% molar de CaO en  $ZrO_2$ .



## 6.10 Conclusiones parciales

- Se obtuvieron por spark plasma sintering (SPS) compositos del sistema  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$  (ZCA) a partir de mezclas de m- $ZrO_2$  y cemento de alta alúmina conteniendo CaO, utilizando un tamaño de partícula de m- $ZrO_2$  distinto en cada caso: ( $d_{50}=13\mu m$ , compositos ZC) y ( $d_{50}=0.44\mu m$ , compositos ZCF) y efectuando el tratamiento térmico entre 1200 y 1400 °C.
- De acuerdo a la alta eficiencia de esta técnica de sinterizado, que se basa en la combinación de un pulso de corriente eléctrica de alto voltaje con presión uniaxial, se obtuvieron compositos densos con una elevada densidad relativa en un orden superior a 0.9 independientemente de la temperatura de sinterizado y la composición (inclusive a 1200 °C). Esto puede explicarse en función del efecto de la alta velocidad de calentamiento (1000°C/min) aplicada durante el sinterizado que permite retener el crecimiento de grano (tal como han señalado numerosos autores) logrando una óptima densificación y determinando por lo tanto una notable mejora de la densificación de los compositos frente a la técnica convencional utilizada.
- En cuanto a la estabilización de la zirconia como fase cúbica el sinterizado por SPS derivó en una fuerte activación de los procesos difusionales implicados en dicha reacción, que puede explicarse por la presencia de un campo eléctrico que promueve la reacción-sinterización. De hecho los compositos con 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  presentaron un grado de estabilización total a 1200 °C. A la vez los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) sinterizados a 1400 °C presentaron porcentajes relativos de fase c- $ZrO_2$  del 40 y 70% notablemente superiores a los determinados en los mismos compositos obtenidos por sinterizado convencional, en los que el grado de estabilización resultó bajo siendo inferior al 10%.
- Se analizó la microestructura de los compositos a partir de imágenes obtenidas por MEB. En todos los casos se observó una microestructura sumamente compacta (densa). En ciertos casos se apreció un notable cambio en la configuración microestructural por efecto de la composición y del tamaño de partícula de m- $ZrO_2$  empleada.
- Se evaluó la dureza por el método de indentación de Vickers de los compositos ZC y ZCF sinterizados entre 1200 y 1400 °C, la cual resultó en general de aproximadamente 9 GPa siendo superior a la determinada en los compositos ZCF sinterizados por vía convencional que varió entre 2 y 6 GPa de acuerdo a la composición y temperatura de sinterizado. Esta diferencia se debe lógicamente a la gran diferencia de porosidad entre los

compositos determinada por la técnica de sinterizado y al menor tamaño de grano que determina.

Por otra parte en los compositos donde la microestructura se caracteriza por un entrecruzamiento entre granos de zirconia y  $CA_2$  se determinó una leve disminución de la dureza posiblemente atribuible a la presencia de microgrietas originadas por las tensiones ocasionadas por la gran diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de ambas fases.

## 6.11 Referencias

- Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J.E., Munir Z.A., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions, *Mat. Sci. Eng.* 394 (2005) pp. 139-148.
- Asmi D., Low I.M., Physical and Mechanical Characteristics of In-situ Alumina/calcium Hexaluminate Composites, *J. Mat. Sci. Lett.* 17 (1998) pp.1735-1738.
- Bernard-Granger G., Guizard C., Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) pp. 1246-1250.
- Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Groza J.R., Munir Z.A., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity, *Mat. Sci. Eng.* 394 (2005) pp. 132-138.
- Chevalier J., What future for zirconia as a biomaterial?, *Biomaterials* 27 (2006) pp. 535-543
- Demuyneck M., Erauw J.P., Van der Biest O., Delannay F., Cambier F., Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study, *J. Europ. Soc.* 32 (2012) pp. 1957-1964.
- Grasso S., Sakka Y., Maizza G., Electric Current Activated/Assisted Sintering (ECAS): A Review of Patents 1906-2008, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) Article ID 053001.
- German R.M., High density powder processing using pressure assisted sintering, *Rev. Particular Mater.* 2 (1994) pp. 117-172.
- Gritzner G., Steger P.,  $Y_2O_3$ - $CeO_2$ -Doped  $ZrO_2$  Ceramics from Coprecipitated Oxalate Precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 12 (1993) pp. 461-466.
- Groza J. R., Zavaliangos A., Sintering activation by external electrical field, *Mat Sci. Eng.* 287, (2000) pp. 171-177.
- Liu L., Hou Z., Zhang B., Ye F., Zhang Z., Zhou Y., A new heating route of spark plasma sintering and its effect on alumina ceramic densification, *Mat. Sci. Eng.* 559 (2013) pp. 462-466.
- Mishra, R. S., Mukherjee, A. K., Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites, *Mat. Sci. Eng.* 287 (2000) pp. 178-182.
- Muccillo R., Buissa Netto R.C., Muccillo E.N.S., Synthesis and characterization of calcia fully stabilized zirconia solid electrolytes, *Mater. Lett.* 49 (2001) pp.197-201.
- Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M., The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J. Mat. Sci.* 41 (2006) pp. 763-777.
- Munir Z.A., Quach D.V., Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) pp.1-19.
- Munir Z. A., Shmalzried H., The effect of external field on mass transport and defect related phenomena, *J. Mater. Synth. Process.* 1 (1993) pp. 3-16.

- Nath S., Sinha N., Basu B., Microstructure, mechanical and tribological properties of microwave sintered calcia-doped zirconia for biomedical applications, *Ceram. Int.* 34 (2008) pp. 1509-1520.
- Olevsky E., Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) pp.122-132.
- Olevsky E., Bogachev I., Maximenko A., Spark-plasma sintering efficiency control by inter-particle contact area growth: A viewpoint, *Scripta Mater.* 69 (2013) pp.112-116.
- Orru R., Licheri R., Locci A. M., Cincotti A, Cao G, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Mat. Sci. Eng.* 63 (2009) pp.127-287.
- Omori M., Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Mat. Sci. Eng.* 287 (2000) pp. 183-188.
- Piconi, C., Maccauro G., Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* 20 (1999) pp. 1-25.
- Quach D.V., Avila-Paredes H., Kim S., Martin M., Munir Z.A., Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering, *Acta Mater.* 58 (2010) pp. 5022-5030.
- Richerson D. W., *Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design*, 2<sup>nd</sup> edition, Marcel Dekker (1992) pp. 179.
- Rivas Mercury J.M., A. De Aza H, Turrillas X., Pena P, Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio (Parte I), *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 42 (2003) pp. 269-276.
- Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M., Spark plasma sintering of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) pp. 1921-1927.
- Skinner G.B., Johnston H.L., Thermal Expansion of Zirconium between 298°K and 1600°K, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) pp.1383.
- Suzuki Y., Ohji T., Anisotropic thermal expansion of calcium dialuminate ( $CaAl_4O_7$ ) simulated by molecular dynamics, *Ceram. Int.* 30 (2004) pp. 57-61.
- Tian X., Xiao T., Yang C., Zhou Z., Ke H., Synthesis of crystalline ordered mesoporous CaO-ZrO<sub>2</sub> solid solution as a promising solid base, *Mat. Chem. Phys.* 124 (2010) pp. 744-747.
- Tiwari D., Basu B., Biswas K., Simulation of thermal and electrical field evolution during spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 35 (2009) pp. 699-708.
- Vanmeensel K., Laptev A., Hennicke J., Vleugels J., Van der Biest O., Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Mat.* 53 (2005) pp. 4379-4388.
- Wang S. W., Chen L. D., Hirai T., Densification of  $Al_2O_3$  powder using spark plasma sintering, *J. Mater. Res.* 15 (2000) pp. 982-987.
- Zhou Y., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S., Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) pp. 3331-3337.

## **CAPÍTULO 7**

### **CONCLUSIONES**

#### **7.1 Introducción**

La presente tesis tuvo como objeto el estudio del sinterizado y propiedades estructurales y mecánicas de compositos del sistema  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$ , sistema del que existe escasa información en la actualidad, de interés tecnológico debido a su resistencia a la corrosión y alta estabilidad química.

Los compositos se conformaron a partir de mezclas de polvos comerciales de bajo costo de zirconia pura (m- $ZrO_2$ ) y cemento de alta alúmina, variando la proporción de ambas fases y el tamaño de partícula del polvo de m- $ZrO_2$  de partida. Los compositos obtenidos a partir de m- $ZrO_2$  con  $d_{50}= 13 \mu m$  se denominaron “compositos ZC”, mientras que los obtenidos a partir de un menor tamaño de partícula  $d_{50}=0.44 \mu m$ , se denominaron “compositos ZCF”.

El sinterizado de estas mezclas se llevó a cabo mediante dos técnicas: sinterizado a presión normal y sinterizado por spark plasma sintering (SPS), realizado en Japón. Cabe destacar que el sinterizado por SPS de estos compositos constituye un aporte novedoso de la presente tesis, dado que no existen precedentes de la aplicación de dicha técnica en el sistema estudiado.

#### **7.2 Efecto de las principales variables de procesamiento en la composición y microestructura de los compositos.**

##### **7.2.1 Composición**

En cuanto a la composición, determinada por DRX y verificada por MEB-EDAX, en los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) sinterizados entre 1300 y 1500°C la fase principal la constituyó la zirconia monoclinica m- $ZrO_2$  presentándose pequeña cantidad de dialuminato de calcio,  $CA_2$  (fase originaria del cemento) y de zirconia cúbica, c- $ZrO_2$ , (fase que se origina por la reacción en estado sólido entre la m- $ZrO_2$  y el CaO proveniente del cemento). El mayor contenido de cemento en los compositos con 30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  determinó la presencia de mayor cantidad de  $CA_2$  (fase que resultó mayoritaria en los compositos con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) y de c- $ZrO_2$ . Para esta última

composición se detectó además la presencia de pequeña cantidad de zirconato de calcio ( $CaZrO_3$ ) debido al exceso de CaO presente.

Las fases presentes, en distinta cantidad según la composición y temperatura de sinterizado, se correspondieron con las fases presentes en el diagrama de fases de equilibrio del sistema ZCA propuesto por Muromura e Hinatsu en 1986.

## 7.2.2 Estabilización de la zirconia

La formación de fase cúbica (zirconia estabilizada o c- $ZrO_2$ ) constituyó la reacción principal del sistema y presentó una fuerte dependencia con el contenido de cemento, la temperatura y la técnica de sinterizado. Lógicamente el contenido de c- $ZrO_2$  se incrementó al aumentar la cantidad de cemento en la composición y al evolucionar el tratamiento térmico.

En los compositos sinterizados a presión normal la formación de dicha fase no se vió afectada por la reducción del tamaño de partícula de m- $ZrO_2$ . El porcentaje relativo de c- $ZrO_2$  en este caso resultó apreciable a partir de la composición con 15% molar de CaO en  $ZrO_2$  efectuando el sinterizado a 1400 °C. En el composito con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  el elevado contenido de CaO determinó un grado de estabilización prácticamente total (del 90%) inclusive a 1300 °C. En cambio el sinterizado por SPS derivó en una fuerte activación de los procesos difusionales implicados en dicha reacción, que puede explicarse por la presencia de un campo eléctrico y la existencia de altos gradientes de temperatura. De hecho los compositos de alto cemento presentaron un grado de estabilización total a 1200 °C. A la vez los compositos de bajo cemento sinterizados a 1400 °C presentaron porcentajes relativos de fase c- $ZrO_2$  del 40 y 70% notablemente superiores a los determinados en los mismos compositos obtenidos por sinterizado convencional, en los que el grado de estabilización resultó sumamente bajo siendo inferior al 10%.

## 7.2.3 Microestructura

La microestructura de los distintos compositos se evaluó por microscopía de barrido electrónico (MEB). En general se observó una variación de la configuración microestructural en función de la composición, del tamaño de partícula de m- $ZrO_2$  empleada y de la técnica y la temperatura de sinterizado.

Los compositos de bajo cemento sinterizados a presión normal se caracterizaron de acuerdo a su composición por una configuración microestructural representada por una matriz de granos m- $ZrO_2$  (fase predominante en estos compositos) conteniendo granos de  $CA_2$  en pequeña cantidad dispersos a lo largo de la matriz. En los compositos ZC de la mencionada composición se observó una mayor porosidad en relación a los compositos ZCF en los que el menor tamaño de partícula del polvo de m- $ZrO_2$  de partida determinó una densificación más eficiente (matriz de granos finos de m- $ZrO_2$ ). El mayor grado de densificación en ambos casos se obtuvo a 1400 °C, siendo notablemente mayor la reducción de la

porosidad para los compositos ZCF por efecto del menor tamaño de partícula de la  $m-ZrO_2$ , presentándose en este caso una matriz densa de granos finos de  $m-ZrO_2$ . Por otra parte en los compositos ZCF de bajo cemento sinterizados a 1500 °C se observó la presencia de microgrietas longitudinales profundas y de gran extensión a lo largo de la matriz de  $m-ZrO_2$  abarcando además los granos de  $CA_2$ . Esto sugiere que el efecto de las tensiones residuales originadas durante la transformación martensítica  $m-t$  tras el enfriamiento que procede al sinterizado es acentuado por efecto térmico (tensión térmica). La ausencia de microagrietamiento en los compositos ZC de la misma composición se explica por la mayor porosidad cuyo efecto inhibe la acción de las tensiones residuales propias del proceso.

En tanto en los compositos de bajo cemento sinterizados por SPS se determinó una configuración microestructural similar, aunque la matriz de zirconia resultó más densa debido a la mayor efectividad de esta técnica. A la vez no se observó microagrietamiento, lo que sugiere que muy probablemente las altas velocidades de calentamiento y enfriamiento durante el sinterizado por SPS inhiben el mecanismo de transformación martensítica de la fase zirconia.

Para los compositos de alto cemento sinterizados a presión normal la presencia de gran cantidad de  $CA_2$  determinó una configuración microestructural caracterizada por un entrecruzamiento entre granos de  $m-ZrO_2$ ,  $c-ZrO_2$  y de  $CA_2$ . En los compositos ZC se observó una elevada porosidad en comparación a los compositos ZCF debido a la menor eficiencia de empaquetamiento entre granos de  $ZrO_2$  y de  $CA_2$  de acuerdo a la distinta granulometría. En general para estas composiciones el contenido de  $c-ZrO_2$  aumentó considerablemente de acuerdo a la mayor concentración de CaO, disminuyendo consecuentemente la cantidad de  $m-ZrO_2$ , tal como se discutió anteriormente, considerando a la vez el efecto térmico. El sinterizado a 1400 °C derivó en una alta reducción de la porosidad para los compositos ZCF. En tanto a 1500 °C estos mismos compositos presentaron una elevada porosidad debido muy probablemente a la formación de fase líquida originada por la concentración de impurezas del cemento.

En tanto los compositos de alto cemento sinterizados por SPS a 1200, 1300 y 1400 °C presentaron una microestructura diferente a los obtenidos por SC, presentando una matriz sumamente densa de  $c-ZrO_2$  conteniendo granos fuertemente interconectados de  $CA_2$ . Este resultado indica claramente la alta efectividad de esta técnica en el sinterizado de los compositos de alto cemento frente al sinterizado a presión normal.

### **7.3 Efecto de las principales variables de procesamiento en el grado de sinterización de los compositos.**

El grado de densificación de los distintos compositos, como pudo observarse al analizar la microestructura, dependió principalmente de la técnica de sinterizado empleada, de la temperatura de sinterizado, del tamaño de partícula de  $m-ZrO_2$  del polvo de partida y del contenido relativo entre las fases  $CA_2$  y zirconia. Los compositos ZC obtenidos por sinterizado a presión normal a 1300 y 1400 °C presentaron una apreciable porosidad, comprendida entre 30 y 45%, siendo alto el

porcentaje de porosidad abierta (superior al 80%) mientras que los compositos ZCF obtenidos por la misma vía a 1400 °C presentaron una porosidad notablemente inferior, entre 10 y 20% debido al sustancial efecto de la reducción del tamaño de partícula de la m- $ZrO_2$  de partida. Dicho efecto resultó lógicamente acentuado en los compositos de bajo cemento, que a la temperatura de sinterizado mencionada presentaron una densidad relativa de 0.85 y 0.9 además de una baja porosidad abierta lo que indica una etapa avanzada de sinterizado.

En tanto el sinterizado de los distintos compositos por SPS entre 1200 y 1400 °C representó una notable ventaja en relación al sinterizado a presión normal. La efectividad de esta técnica que combina de manera simultánea la acción de elevada presión y pulso de electricidad sobre el compacto a sinterizar, empleando tiempos cortos y elevadas velocidades de calentamiento (del orden de 1000 °C/min), derivó en un óptimo grado de sinterizado independientemente de la temperatura de sinterizado y de la composición: todos los compositos presentaron una densidad relativa cercana a la teórica, superior a 0.9. En particular el empleo de esta técnica significó un progreso notable en el sinterizado de los compositos de alto cemento que inclusive a 1200 °C (temperatura altamente ineficiente en el sinterizado convencional). En este caso posiblemente el efecto de las elevadas presiones aplicadas durante el sinterizado promueve la desintegración de aglomerados del cemento, acelerando la densificación de esta fase.

A la vez los resultados antes mencionados indican que efectivamente, tal como mencionan numerosos autores, el mecanismo de densificación en el sinterizado por SPS inhibe el mecanismo de difusión superficial propio de la etapa inicial del sinterizado derivando en una sustancial mejora del grado de densificación al activar otros mecanismos difusionales como la difusión por borde de grano que favorecen el sinterizado.

Únicamente los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) sinterizados a 1400 °C vía convencional presentaron una densidad relativa comparable con los sinterizados por SPS.

#### **7.4 Evaluación de la permeabilidad**

En los compositos ZC sinterizados a presión normal se evaluó la permeabilidad, propiedad que actualmente ha despertado bastante interés en el área de los cerámicos refractarios pues caracteriza la resistencia del material refractario a procesos de corrosión o ataque químico que pueden comprometer su durabilidad en condiciones de servicio.

La permeabilidad de los distintos compositos, en un rango de porosidades entre 30 y 45% se midió frente a  $N_2$ . El pequeño tamaño de poros de los compositos que resultó del orden de  $1\mu m$  determinó condiciones de flujo laminar siendo válida la ley de Darcy a fin de determinar la constante de permeabilidad para cada composito. En las condiciones evaluadas la constante de permeabilidad darciana se encontró en un rango acotado entre  $8 \cdot 10^{-15}$  y  $3.6 \cdot 10^{-14} m^2$ , correspondiéndose con los valores reportados en la literatura para filtros cerámicos refractarios. A la vez la ecuación de Ergun resultó válida en la estimación de la permeabilidad en



las condiciones de flujo analizadas, determinando una relación no lineal entre la permeabilidad y el volumen y tamaño de los poros. En particular en los compositos de bajo cemento el ajuste resultó muy preciso, lo que indica que en estos compositos el diámetro de poro valida la expresión de diámetro de partícula propuesta por la ecuación de Ergun, verificando los postulados de dicho modelo (propuesto para lecho granular de partículas sólidas de geometría esférica donde los poros comprenden los espacios vacíos entre ellas).

Teniendo en cuenta que en la selección de un material filtrante para la aplicación final resulta imprescindible una óptima resistencia mecánica, se evaluó la resistencia a la compresión, que en estos compositos se encontró en un rango entre 3 y 40 MPa de acuerdo a la composición y al efecto del sinterizado entre 1300 y 1400 °C. La máxima RC se determinó para los compositos de bajo cemento sinterizados a 1400 °C, por lo que considerando el acotado rango de permeabilidad, en una selección como material filtrante resultan lógicamente los más convenientes.

### **7.5 Efecto de las principales variables de procesamiento en las propiedades mecánicas de los compositos.**

El sinterizado por spark plasma representó una mejora sustancial en cuanto a la integridad estructural de los compositos que se evidenció en una elevada dureza de aproximadamente 9 GPa independientemente de la temperatura de sinterizado y de la composición. El sinterizado de los compositos del sistema ZCA mediante esta técnica resultó óptimo inclusive a 1200 °C, temperatura sumamente ineficiente en el sinterizado a presión normal, lo que claramente puede atribuirse al efecto de las altas velocidades de calentamiento en la retención del crecimiento de grano y en la supresión del mecanismo de difusión superficial favoreciendo posiblemente la difusión volumétrica y de borde de grano que derivan en un alto grado de densificación.

Esta notable ventaja frente al sinterizado a presión normal se hizo más evidente al considerar los compositos de alto cemento, que en el sinterizado convencional presentaron un menor grado de densificación frente a las composiciones de bajo cemento.

Considerando el sinterizado a presión normal las mejores propiedades mecánicas se determinaron para los compositos ZCF de bajo cemento sinterizados a 1400 °C, lo cual se deduce claramente de todo el análisis previo. En particular el composito ZCF de mínimo contenido de cemento (80% en volumen de  $ZrO_2$ ) sinterizado a la mencionada temperatura presentó una alta integridad estructural reflejada en un elevado módulo elástico de 114 GPa, una alta resistencia a la compresión de 350 MPa y una dureza de 6 GPa. Además en este caso el grado de densificación resultó óptimo independientemente de la técnica de sinterizado, aunque se determinó una dureza superior en el composito sinterizado por spark plasma debido probablemente al mayor grado de estabilización de la zirconia como fase c- $ZrO_2$ .

## 7.6 Conclusiones generales

Los compositos del sistema ZCA presentan en general óptimas propiedades mecánicas y alta estabilidad térmica, propiedades que posibilitan su desempeño como materiales refractarios. En tal sentido:

- Los compositos ZC obtenidos por sinterizado convencional (SC) al ser porosos y presentar buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad térmica en base a su composición, podrían emplearse satisfactoriamente como filtros para gases a altas temperaturas. En especial se sugieren para dicha aplicación los compositos de bajo cemento (en los que predomina la fase zirconia) sinterizados a 1400 °C por presentar una mejor resistencia mecánica.
- Los compositos ZCF obtenidos por SC sinterizados a 1400 °C debido a su baja porosidad podrían desempeñarse como refractarios en las zonas de alta temperatura en hornos de procesos industriales. A la vez los compositos ZC y ZCF sinterizados por SPS a partir de 1200 °C podrían utilizarse en la misma aplicación debido a su óptimo grado de sinterizado.
- Las composiciones de alto contenido de dialuminato de calcio  $CA_2$  presentan como ventaja un muy bajo coeficiente de dilatación térmica, propio de la mencionada fase. Esta propiedad resulta relevante en cuanto a la resistencia al choque térmico. Por lo tanto los compositos sinterizados por SPS, en los que el grado de densificación de esta fase resultó óptimo resultarían los mejores en cuanto a su aplicación como cerámicos a altas temperaturas.

## NOMENCLATURA

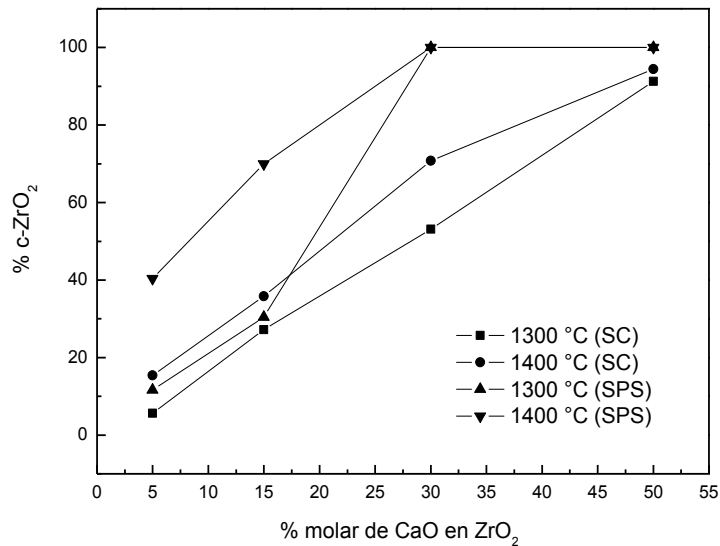
<b>CA</b>	Monoaluminato de calcio
<b>CAC</b>	Cementos de aluminatos de calcio
<b>CA<sub>2</sub></b>	Dialuminato de calcio
<b>CA<sub>6</sub></b>	Hexaaluminato de calcio
<b>CaZrO<sub>3</sub></b>	Zirconato de calcio
<b>c-ZrO<sub>2</sub></b>	Polimorfo cúbico de la zirconia (zirconia cúbica)
<b>DP/L</b>	Caída de presión a través del medio poroso
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>d<sub>50</sub></b>	Tamaño medio de partícula de la distribución total
<b>d<sub>p</sub></b>	Diámetro medio de partícula
<b>d<sub>c</sub></b>	Diámetro medio de poro
<b>E</b>	Módulo de elasticidad dinámico
<b>E<sub>0</sub></b>	Módulo de elasticidad a porosidad nula
<b>E/E<sub>0</sub></b>	Módulo de elasticidad relativo
<b>EDAX</b>	Energy-dispersive X- ray spectroscopy
<b>ε</b>	Porosidad expresada en fracción volumétrica
<b>F<sub>0</sub></b>	Factor de Forchheimer
<b>HAC</b>	Cemento de alta alúmina
<b>K<sub>1</sub></b>	Constante de permeabilidad darciana
<b>K<sub>2</sub></b>	Constante de permeabilidad no-darciana
<b>MEB</b>	Microscopía de barrido electrónico
<b>m-ZrO<sub>2</sub></b>	Polimorfo monoclinico de la zirconia (zirconia monoclinica)
<b>RC</b>	Resistencia a la compresión
<b>SC</b>	Sinterizado convencional (a presión normal)
<b>SPS</b>	Spark plasma sintering
<b>μ</b>	Viscosidad del gas filtrante
<b>v<sub>s</sub></b>	Velocidad superficial del gas filtrante
<b>ρ</b>	Densidad del gas filtrante
<b>v<sub>i</sub></b>	Fracción en volumen de la fase i
<b>ZC</b>	Compositos del sistema ZCA obtenidos a partir de m-ZrO <sub>2</sub> con d <sub>50</sub> =13 μm
<b>ZCA</b>	Sistema ternario ZrO <sub>2</sub> -CaO- $Al_2O_3$
<b>ZCF</b>	Compositos del sistema ZCA obtenidos a partir de m-ZrO <sub>2</sub> con d <sub>50</sub> =0.44 μm

## ANEXO

### A.1 Comparación entre compositos ZC sinterizados por SPS y por SC

En el presente apartado se presentan los resultados de la comparación de las propiedades de los compositos ZC sinterizados por spark plasma (SPS) y por sinterizado convencional (SC) (en el capítulo 7 se realizó la misma comparación para los compositos ZCF).

Como puede apreciarse en la figura A.1 para los compositos de bajo cemento (5 y 15% molar de CaO en  $ZrO_2$ ) el porcentaje de c- $ZrO_2$  resultó bajo independientemente de la técnica de sinterizado aplicada, excepto a 1400 °C, temperatura a la cual los compositos sinterizados por SPS presentaron porcentajes de c- $ZrO_2$  de 40 y 70% respectivamente, notablemente superiores a los determinados para los mismos compositos obtenidos por sinterizado convencional.



**Figura A.1** Efecto de la composición y de la técnica de sinterizado en la formación de fase c- $ZrO_2$  entre 1300 y 1400 °C.

Esto indica una mayor activación de los procesos difusionales por efecto del sinterizado por SPS en combinación con la efectividad del tratamiento térmico a 1400 °C que actúa superando el efecto limitante de la baja concentración de CaO. En tanto en los compositos con 30% molar de CaO sinterizados por SPS a 1300 y 1400 °C la estabilización de la fase c- $ZrO_2$  resultó total debido a la alta concentración de CaO presente en los mismos.

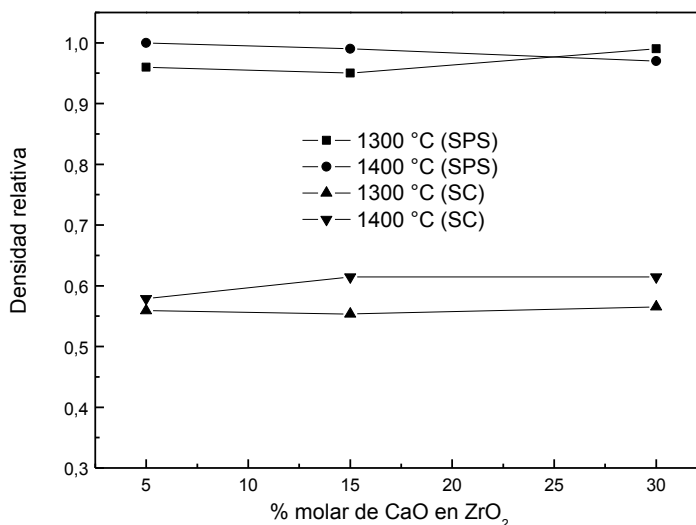
Los compositos de igual composición obtenidos por SC en el mismo rango de tratamiento térmico presentaron porcentajes de c- $ZrO_2$  entre 53 y 71%.

Este resultado vuelve a poner de manifiesto la ventaja de la técnica SPS en cuanto a la activación de los procesos difusionales involucrados en la reacción analizada frente a la técnica convencional.

En tanto al considerar los compositos con 50% molar de CaO en  $ZrO_2$  el alto contenido de CaO derivó en una estabilización prácticamente total independientemente de la técnica de sinterizado y del efecto del tratamiento térmico entre 1300 y 1400 °C.

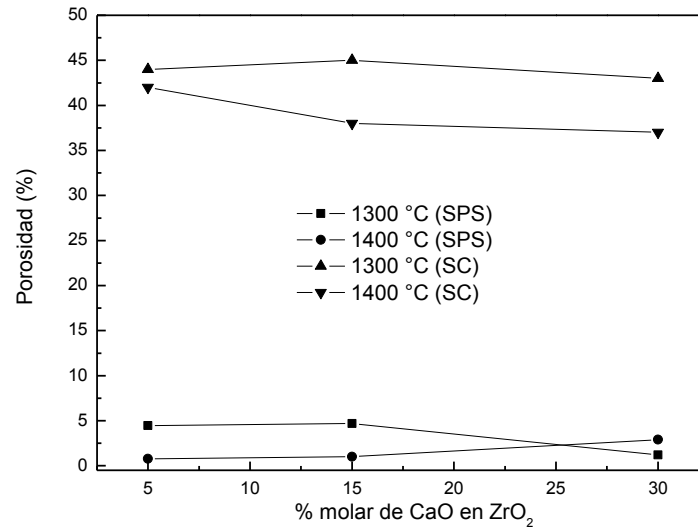
### A.1.1 Efecto de la técnica de sinterizado en el grado de densificación de los compositos ZC.

En la figura A2 se muestra la densidad relativa de los distintos compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C por SPS y por SC. Las altas densidades relativas obtenidas por SPS, por encima de 0.9, indican un elevado grado de densificación de los compositos, es decir, mediante el sinterizado por esta técnica se obtuvieron densidades muy próximas a las densidades teóricas de cada composito. En cambio en los compositos sinterizados por SC en el mismo rango de tratamiento térmico se obtuvieron compositos con densidades relativas inferiores, entre 0.55 y 0.62 lo que indica un menor grado de densificación y por lo tanto una menor eficiencia del sinterizado por SC frente al sinterizado por SPS. A la vez en los compositos sinterizados por SPS no se observó influencia del tratamiento térmico en el grado de densificación, mientras que en los compositos sinterizados por SC se observó un leve incremento de la densidad relativa entre 1300 y 1400 °C.



**Figura A.2** Efecto de la técnica de sinterizado en el grado de densificación de los compositos ZC sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

El análisis previo se reflejó en la notable diferencia de porosidad entre los compositos sinterizados por SC y por SPS (figura A.3). Lógicamente el sinterizado por SPS determinó una notable reducción de la porosidad que resultó baja (en un orden entre 1 y 5%) permitiendo la obtención de compositos densos, mientras que los compositos sinterizados por SC presentaron mayor porosidad (en un orden entre 38 y 44%) obteniéndose compositos porosos.



**Figura A.3.** Efecto de la técnica de sinterizado en la porosidad de los compositos sinterizados entre 1300 y 1400 °C.

## A.2 Publicaciones en revistas internacionales con referato

- ✓ Bruni Y., Garrido L., Aglietti E., “Effect of high alumina cement on permeability and structure properties of  $ZrO_2$  composites”, *Ceram. Int.* 38 (2012) pp. 1755–1763.
- ✓ Bruni Y., Garrido L., Aglietti E., “Reaction and phases from monoclinic zirconia and calcium aluminate cement at high temperatures”, *Ceram. Int.* 38 (2012) pp. 4237–4244.
- ✓ Bruni Y., Garrido L., Aglietti E., “Application of the Ergun’s equation in porous ceramic based on CaO-stabilized  $ZrO_2$ ”, *Procedia Materials Science*, 1 (2012) pp. 418 – 424.

## A.3 Trabajos publicados en Congresos Nacionales e Internacionales

- ✓ Bruni Y. L., Garrido L. B., Aglietti E.F., “Efecto de la temperatura de sinterizado en la permeabilidad de cerámicos basados en  $ZrO_2$ ”, XXVIII Congreso Argentino de Química (Asociación Química Argentina y Universidad Nacional de Lanús), 13 al 16 de Septiembre de 2010; Expositor. Trabajo completo en acta de congreso.
- ✓ Bruni Y. L., Garrido L. B., Aglietti E.F., “Efecto de la adición de cemento aluminoso en las características texturales de cerámicos de  $ZrO_2$ ”, IBEROMET/CONAMET/SAM, 2 al 5 de noviembre de 2010, Viña del Mar (Chile); Expositor. Trabajo completo en acta de congreso.
- ✓ Bruni Y. L., Garrido L. B., Aglietti E.F., “Estudio por difracción de rayos x de la reacción de zirconio y cemento aluminoso”, Congreso CONAMET/SAM, Octubre de 2011, Rosario (Argentina); Expositor. Trabajo completo en acta de congreso.
- ✓ Bruni Y. L., Garrido L. B., Aglietti E.F., “Aplicación de la ecuación de Ergun en cerámicos porosos basados en  $ZrO_2$  estabilizada con CaO”, Congreso CONAMET/SAM, Octubre de 2011, Rosario (Argentina); Expositor. Trabajo completo en acta de congreso.
- ✓ Rendtorff N.M., Suárez G., Bruni Y.L., E. Moyas, M.S. Conconi, S.K. Singh, E.F. Aglietti “Obtención de Materiales de Zircón disociado por horno de plasma térmico de argón; influencia de la adición de Sílice ( $SiO_2$ ) y Zirconio ( $ZrO_2$ )”; Congreso CONAMET/SAM, Octubre de 2011, Rosario (Argentina). Trabajo completo en acta de congreso.

- ✓ Bruni Y. L., Garrido L. B., Aglietti E.F., “Ca stabilized zirconia based composites by wet consolidation of zirconia and high alumina cement mixtures”, 56 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 3 al 6 de Junio, Curitiba (Brasil). Trabajo completo en acta de congreso.
- ✓ Bruni Y. L., Garrido L. B., Aglietti E.F., “Permeability evaluation of porous calcium-stabilized  $ZrO_2$  composites”, The 50 th anniversary symposium on basic science of ceramics, Enero de 2012, Tokyo (Japón). Trabajo completo en acta de congreso.
- ✓ Bruni Y. L., Garrido L. B., Aglietti E.F., “Efecto de la temperatura de sinterizado en el módulo de elasticidad de cerámicos basados en  $ZrO_2$ ”. 12º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM, del 22 al 26 de Octubre de 2012, Valparaíso (Chile). Trabajo completo en acta de congreso.
- ✓ Bruni Y. L., Garrido L. B., Aglietti E.F., “Aplicación de la técnica SPS en el sinterizado de cerámicos basados en  $ZrO_2$  estabilizados con CaO”. XXIX Congreso Argentino de Química, Octubre de 2012, Mar del Plata (Argentina). Trabajo completo en acta de congreso.
- ✓ Bruni Y. L., Garrido L. B., Aglietti E.F., “Propiedades de compositos de  $ZrO_2$ - $CA_2$ ”, 13 er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales (SAM/CONAMET), Agosto de 2013. Trabajo completo en acta de congreso.
- ✓ Bruni Y. L., Garrido L. B., Aglietti E.F., “Obtención de compositos basados en  $ZrO_2$  estabilizada con CaO por distintas técnicas de sinterizado”, XI Congreso Internacional de Cerámica, Vidrio y Refractarios, ATACER, Octubre de 2013, Olavarría. Trabajo completo en acta de congreso.